



Université du Québec  
à Trois-Rivières



INSTITUT  
de RECHERCHE  
sur L'HYDROGÈNE  
UQTR

École Doctorale C2MP

# THÈSE EN COTUTELLE

Pour l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE ET DE  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

Spécialité : Science des Matériaux

Présentée par :

**Sabrine Boulila**

---

## **Propriétés d'absorption de l'hydrogène sur un titane commercial pur Ti50A ayant subi du laminage à froid**

---

Soutenance de thèse effectuée le 30 mars 2021 à Metz devant le jury composé de :

M. Jean-Louis Bobet	Professeur des universités à l'ICMCB	Rapporteur
Mme. Patricia Derango	Directeur de recherche au CNRS Grenoble	Rapporteur
M. Omar Elkedim	Professeur des universités à l'UTBM	Examineur
M. Jacques Goyette	Professeur des universités à l'UQTR	Examineur
Mme. Nathalie Allain	Professeur des universités à l'UL	Directeur
M. Jacques Huot	Professeur des universités à l'UQTR	Directeur
M. Thierry Grosdidier	Professeur des universités à l'UL	Co-directeur

IRH, 3351 Boulevard des Forges, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada

LEM3, 7 rue Félix Savart 57073 METZ

LABEX DAMAS, 7 rue Félix Savart, BP 15 082, 57 073, METZ CEDEX 03

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## REMERCIEMENTS

La présente thèse a été réalisée dans le cadre d'une coopération scientifique entre l'université de lorraine et l'université du Québec à Trois-Rivières. Dans un premier temps, je tiens à remercier les institutions qui ont financé cette thèse. Je remercie le Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécaniques des Matériaux (LEM3), le Laboratoire d'Excellence en Design d'Alliages Métallique pour l'Allégement des Structures (LABEX DAMAS) en France et l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) au Canada.

La réalisation de cette thèse a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner ma gratitude.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse Mme Nathalie Allain et M. Jacques Huot pour m'avoir fait confiance, leur exprimer ma reconnaissance, tant sur le plan professionnel que personnel, pour leur soutien et leur temps qu'ils m'ont consacré durant la période de ma thèse. Je les remercie pour les conseils judicieux qui m'ont aidé à mener à bien mes recherches. Je remercie également mon co-directeur de thèse M. Thierry Grosdidier pour sa collaboration dans la réalisation de ce travail de recherche. Je remercie tout le personnel technique en France et au Canada, que j'ai côtoyé et m'a permis de vivre une expérience enrichissante. Je tiens aussi à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes m'ayant assistée de près ou de loin au cours de ces trois dernières années.

Je tiens également à remercier M. Omar Elkedim et M. Jacques Goyette pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'être examinateurs de ce mémoire, Mme Patricia Derango et M. Jean-Louis Bobet, rapporteurs de ce mémoire, qui m'ont fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Ce travail de thèse est dédié à mes chers parents, pour tous les sacrifices qu'ils ont faits pour m'assurer un avenir radieux, pour l'amour qu'ils m'ont donné durant ma vie. Ils ont toujours été à mes côtés pendant les périodes difficiles et j'ai toujours pu compter sur leur soutien. A mon cher frère Oussama avec qui je trouve la totale complicité au quotidien et mon fiancé Mohamed auprès de qui je trouve le soutien et la motivation dans mon travail, avec qui je partage tous les moments de ma vie et me donne l'envie d'avancer.

Et pour terminer, je voudrais remercier tous mes collègues et mes amis qui m'ont encouragé et prodigué les bons conseils, d'avoir partagé ces moments durant ces trois années et qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

# PROPRIETES D'ABSORPTION DE L'HYDROGENE SUR UN TITANE COMMERCIAL PUR TI50A AYANT SUBI DU LAMINAGE A FROID

Sabrine Boulila

## RÉSUMÉ

L'utilisation constante des hydrocarbures, les émissions de dioxyde de carbone et le réchauffement climatique font l'objet d'un débat mondial sur l'énergie. L'établissement d'une économie basée sur l'hydrogène se présente comme une solution alternative efficace. Différents problèmes technologiques sont à résoudre pour parvenir à un tel système énergétique mondial tel que la production de l'hydrogène, sa livraison et son stockage. Diverses méthodes de stockage de l'hydrogène sont disponibles. Parmi celles-ci, le stockage sous forme d'hydrures métalliques représente un moyen prometteur et pratique. Dans ce contexte, les techniques de déformation mécanique appliquées aux matériaux de stockage de l'hydrogène ont connu une utilisation accrue ces dernières années. Elles permettent l'amélioration des performances de stockage de l'hydrogène de divers types d'hydrures métalliques.

Le présent travail se concentre sur l'effet de la déformation mécanique induite par la technique du laminage à froid sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène du titane de pureté commerciale Ti50A. Pour ce faire, deux principaux paramètres de traitement ont été variés et étudiés lors du laminage à froid à savoir le taux de réduction et la vitesse de laminage. Dans un premier temps, une analyse et une compréhension des microstructures de déformation induites par la technique du laminage à froid sur le titane pur avant hydrogénation a été réalisée pour les différentes conditions de traitement mécanique. Ensuite, l'étude de l'effet du laminage à froid sur la première absorption de l'hydrogène du titane a été effectuée. Les échantillons hydrogénés ont été également examinés et l'hydrure de titane formé après hydrogénation complète a été caractérisé.

Les résultats obtenus ont montré une amélioration significative de la cinétique de la première absorption de l'hydrogène pour les échantillons laminés à froid comparés à l'échantillon de titane pur non traité. L'étude paramétrique effectuée sur le titane Ti50A a montré que les paramètres de traitement par laminage à froid affectent grandement la cinétique de la première hydrogénation tout en conservant la capacité maximale d'absorption de l'hydrogène. L'augmentation du taux de réduction lors du laminage à froid permet l'amélioration de la cinétique d'hydrogénation, associée



à une activation de la déformation par maclage pour les faibles taux de réductions et une diminution de la taille des grains de titane après laminage. De plus, il a été montré qu'une faible vitesse de laminage assure une meilleure cinétique d'absorption d'hydrogène, tout en présentant des microstructures caractérisées par une fraction importante des joints de faibles désorientations.

Finalement, le mécanisme d'absorption de l'hydrogène par le titane Ti50A a été étudié à travers la détermination de l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption. Il s'est avéré que tous les échantillons laminés dans les différentes conditions suivent le mécanisme d'absorption régi par le modèle du volume contractant. Un échantillon de titane laminé a été sélectionné pour l'étude détaillée de la transformation de phase du titane vers l'hydruure de titane suite à l'absorption complète de l'hydrogène par le Ti50A. Cette étude a été effectuée en analysant et examinant des échantillons partiellement hydrogénés.

**Mots-clés :** hydrogène, absorption, déformation mécanique, laminage à froid, titane, hydruure de titane

# HYDROGEN ABSORPTION PROPERTIES OF A COMMERCIAL PURE TITANIUM Ti50A PROCESSED BY COLD ROLLING

Sabrine Boulila

## ABSTRACT

The constant use of hydrocarbons, carbon dioxide emissions and global warming are the subject of a global energy debate. Establishing a hydrogen economy is considered as an effective alternative solution. Various technological problems have to be solved to achieve such a global energy system such as hydrogen production, delivery and storage. Various methods of storing hydrogen are available. Among these, storage in the form of metal hydrides represents a promising and practical means. In this context, mechanical deformation techniques applied to hydrogen storage materials have seen increased use these recent years. These techniques enable the improvement of the hydrogen storage performance of various types of metal hydrides.

The present work focuses on the effect of mechanical deformation induced by the cold rolling technique on the hydrogen absorption properties of the commercial pure titanium Ti50A. To do this, two main processing parameters were varied and studied during cold rolling, namely the reduction rate and the rolling speed. First, an analysis and an understanding of the deformation microstructures induced by the cold rolling technique on pure titanium before hydrogenation was carried out for the different mechanical processing conditions. Then, the study of the effect of cold rolling on the first hydrogen absorption of titanium was carried out. The hydrogenated samples were also examined and the titanium hydride formed after complete hydrogenation was characterized.

The obtained results showed a significant improvement in the kinetics of the first hydrogen absorption for the cold-rolled samples compared to the unrolled pure titanium sample. The parametric study performed on titanium Ti50A showed that the cold rolling processing parameters greatly affect the kinetics of the first hydrogenation while maintaining the maximum hydrogen absorption capacity. The increase in the reduction rate during cold rolling allows the improvement of the hydrogenation kinetics, associated with an activation of the twinning deformation for low reduction rates and a decrease in the size of the titanium grains after rolling. On the other hand, it

has been shown that a low rolling speed ensures better kinetics of hydrogen absorption, while exhibiting microstructures characterized by a large fraction of low angle boundaries.

Finally, the mechanism of hydrogen absorption by titanium was investigated through the determination of the rate limiting-step of the absorption reaction. It was revealed that all rolled samples under the different conditions follow the absorption mechanism governed by the contracting volume model. In addition, a sample of rolled titanium was selected for detailed study of the phase transformation of titanium to titanium hydride following complete uptake of hydrogen by Ti50A. This study was performed by analyzing and examining partially hydrogenated samples.

**Keywords:** hydrogen, absorption, mechanical deformation, cold rolling, titanium, titanium hydride

## TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
1 CHAPITRE 1 Revue de la littérature et contexte de la thèse .....	5
1.1 Introduction .....	5
1.2 L'hydrogène : un vecteur d'énergie verte.....	5
1.3 Stockage de l'hydrogène .....	8
1.3.1 Stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques .....	11
1.3.2 Processus d'hydruration dans les métaux.....	12
1.3.3 Thermodynamique des hydrures métalliques.....	14
1.3.4 Principales familles des hydrures métalliques .....	19
1.4 Effet de la déformation mécanique sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène .....	22
1.4.1 Broyage mécanique .....	23
1.4.2 Techniques de déformation mécanique .....	25
1.5 Modèles de la cinétique d'absorption de l'hydrogène.....	30
1.6 Contexte de la thèse .....	34
2 CHAPITRE 2 Techniques expérimentales et méthodes de caractérisation .....	35
2.1 Introduction .....	35
2.2 Titane commercial pur Ti50A .....	35
2.3 Procédure de laminage à froid .....	39

2.4	Méthode de chargement de l'hydrogène : Appareil Type Sievert.....	41
2.5	Méthode de préparation microstructurale.....	44
2.6	Méthodes de caractérisation structurale et microstructurale .....	45
2.6.1	Diffraction des Rayons X.....	45
2.6.2	Diffraction par synchrotron.....	48
2.6.3	Microscope électronique à balayage .....	49
2.6.4	Technique de diffraction par électrons rétrodiffusés (EBSD).....	50
3	CHAPITRE 3 Effet du taux de réduction lors du laminage à froid sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène.....	53
3.1	Introduction .....	53
3.2	Caractérisation microstructurale du titane commercial Ti50A brut .....	53
3.3	Effet de la température sur l'absorption de l'hydrogène .....	57
3.4	Effet du taux de réduction lors du laminage à froid sur le titane commercial Ti50A .....	59
3.4.1	Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons laminés à différents taux de réduction.....	59
3.4.2	Caractérisations microstructurales des échantillons laminés à différents taux de réduction .....	62
3.5	Activation des échantillons Ti50A laminés à différents taux de réduction .....	68
3.6	Analyse microstructurale des échantillons Ti50A laminés à différents taux de réduction après hydrogénation.....	72
3.6.1	Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons laminés à différents taux de réduction après hydrogénation .....	72

3.6.2	Caractérisation par diffraction par rayonnement synchrotron des échantillons laminés à différents taux de réduction après hydrogénation .....	75
3.6.3	Caractérisations microstructurales des échantillons laminés à différents taux de réduction après hydrogénation .....	78
3.7	Conclusion partielle .....	84
4	CHAPITRE 4 Effet de la vitesse du laminage lors du laminage à froid sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène.....	86
4.1	Introduction .....	86
4.2	Effet de la vitesse de déformation lors du laminage à froid sur le titane commercial Ti50A .....	86
4.2.1	Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation.....	88
4.2.2	Analyse de la texture des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation .....	90
4.2.3	Caractérisations microstructurales des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation .....	93
4.3	Activation des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation.....	101
4.4	Analyse microstructurale des échantillons Ti50A laminés à différentes vitesses de déformation après hydrogénation .....	104
4.4.1	Phases et domaines cristallins .....	104
4.4.2	Caractérisations microstructurales par EBSD .....	107
4.5	Conclusion partielle.....	110

5	CHAPITRE 5 Etude de la transformation de phase titane → hydrure de titane et identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène dans le titane laminé.....	112
5.1	Introduction .....	112
5.2	Etude de la transformation de phase Titane → hydrure de titane .....	112
5.2.1	Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons 60% CR partiellement hydrogénés .....	116
5.2.2	Caractérisation microstructurale par la technique EBSD des échantillons 60% CR partiellement hydrogénés .....	121
5.3	Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène des échantillons Ti50A laminés .....	129
5.3.1	Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène des échantillons laminés à différents taux de réduction .....	132
5.3.2	Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène des échantillons laminés à différentes vitesses de laminage .....	143
5.4	Conclusion partielle.....	153
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	155
	LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	160

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Composition chimique du titane commercial Ti50A .....	36
Tableau 2.2 Propriétés mécaniques du titane commercial Ti50A [148].....	37
Tableau 2.3 Vitesses de rotation des rouleaux du laminoir utilisé lors du laminage à froid.....	40
Tableau 2.4 Protocole de laminage à froid de Ti50A .....	41
Tableau 2.5 Paramètres de polissages utilisés pour les préparations microstructurales .....	44
Tableau 2.6 Critères d'ajustements numériques utilisés pour estimer la qualité d'un affinement Rietveld [155]......	47
Tableau 3.1 Paramètres cristallographiques de la phase titane du matériau brut Ti50A, Le nombre entre parenthèses est l'erreur sur le dernier chiffre significatif.....	55
Tableau 3.2 Résultats des affinements Rietveld des échantillons Ti50A brut et laminés à froid avant hydrogénation. Le nombre entre parenthèses est l'erreur sur le dernier chiffre significatif. ....	61
Tableau 3.3 Tableau récapitulatif des durées de l'absorption complète des échantillons laminés	70
Tableau 3.4 Valeur du facteur de spectre pondéré (Rwp) et valeur de l'indicateur de la qualité d'ajustement (GOF) pour tous les échantillons laminés à différents taux, hydrogénés et affinés avec $\epsilon$ -TiH <sub>2</sub> et $\delta$ -TiH <sub>x</sub> .....	74
Tableau 3.5 Résultats des affinements Rietveld des échantillons Ti50A laminés à froid après hydrogénation avec l'hydru de titane $\epsilon$ -TiH <sub>2</sub> . Le nombre entre parenthèses est l'erreur sur le dernier chiffre significatif.....	75
Tableau 3.6 Taille moyenne des grains des échantillons laminés avant hydrogénation et après hydrogénation mesurée à l'aide du logiciel ATEX. ....	83



Tableau 4.1 Températures des plaques de titane Ti50A lors de laminage à froid à différentes vitesses de déformation.....	88
Tableau 4.2 Résultats des affinements Rietveld des échantillons Ti50A brut et laminés à froid à différentes vitesses de laminage avant hydrogénation. Le nombre entre parenthèses est l'erreur relative sur le dernier chiffre significatif.....	90
Tableau 4.3 Estimation quantitative de la fraction des joints présents dans les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation .....	100
Tableau 4.4 Tableau récapitulatif des durées de l'absorption complète des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation .....	102
Tableau 4.5 Résultats des affinements Rietveld des échantillons Ti50A laminés à froid à différentes vitesses de déformation après hydrogénation avec l'hydruire de titane $\epsilon$ -TiH <sub>2</sub> . Le nombre entre parenthèses est l'erreur sur le dernier chiffre significatif.....	106
Tableau 5.1 Paramètres cristallographiques des échantillons 60% CR partiellement hydrogénés tels que déterminés par la méthode de l'affinement Rietveld, le nombre entre parenthèses est l'erreur sur le dernier chiffre significatif.....	119
Tableau 5.2 :Relation d'orientation cristallographique entre les phases Ti- $\beta$ et $\delta$ -TiH <sub>x</sub> .....	126
Tableau 5.3 Equations des modèles de l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène [137-142].....	130
Tableau 5.4 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.14 .....	134
Tableau 5.5 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon 30% CR .....	136
Tableau 5.6 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.17 .....	138

Tableau 5.7 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon 60% CR .....	139
Tableau 5.8 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.19 .....	141
Tableau 5.9 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon 85% CR .....	142
Tableau 5.10 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.21 .....	144
Tableau 5.11 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon laminé à 1 tr/min .....	145
Tableau 5.12 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.23. ....	146
Tableau 5.13 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon laminé à 4 tr/min .....	148
Tableau 5.14 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.26. ....	149
Tableau 5.15 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon laminé à 8 tr/min .....	150
Tableau 5.16 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.28 .....	151
Tableau 5.17 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon laminé à 16 tr/min .....	152

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Cycle de combustion de l'hydrogène [17] .....	7
Figure 1.2 Diagramme schématique des étapes d'absorption de l'hydrogène .....	12
Figure 1.3 Diagramme d'énergie potentielle des molécules d'hydrogène et d'atomes d'hydrogène approchant la surface d'un matériau [55] .....	13
Figure 1.4 Présentation schématique des isothermes de compositions et de pressions et l'influence de la température sur l'isotherme [56] .....	14
Figure 1.5 Effet de la température sur l'isotherme et tracé du Van't Hoff pour un alliage de stockage de l'hydrogène.....	17
Figure 1.6 Schéma du processus de laminage à froid [140].....	27
Figure 1.7 Image représentative de la croissance de la phase hydrure selon le modèle JMA [141]	31
Figure 1.8 Image représentative de la croissance de la phase hydrure selon le modèle CV [141].	32
Figure 2.1 Représentation schématique des mailles élémentaires de la phase a) $\alpha$ -Ti et b) $\beta$ -Ti, les plans les plus denses sont également illustrés [145] .....	36
Figure 2.2 Les courbes pression-composition-température (PCT) du système Ti-H [150] .....	38
Figure 2.3 Dispositif de laminage à froid.....	40
Figure 2.4 Appareil d'hydrogénation type Sievert.....	43
Figure 2.5 a) Equipement de polissage manuel et automatique et b) polisseuse ionique .....	45
Figure 2.6 Poire d'interaction formée lors d'une interaction électron-matière [160] .....	49
Figure 2.7 Schéma de principe de l'imagerie d'orientation EBSD [162] .....	51

Figure 3.1	Diffractogramme du matériau brut Ti50A et spectre de la poudre $\alpha$ -Ti.....	54
Figure 3.2	Détails de l'affinement Rietveld du spectre Ti50A brut.....	55
Figure 3.3	Cartographies EBSD réalisées en section transverse de l'échantillon brut Ti50A et représentées en a) contraste de bande et en coloration de figure de poles inverses (IPF) selon b) l'axe DL et c) l'axe DN et d) figures de pôles de l'échantillon brut Ti50A .....	57
Figure 3.4	Les courbes d'activation de Ti50A à l'état brut et laminé à 85% sous une pression de 10 bars et à différentes températures.....	58
Figure 3.5	Diffractogrammes des échantillons laminés avant hydrogénation .....	60
Figure 3.6	Coupes transverses de l'échantillon laminé jusqu'à 30% de réduction et observé par MEB à fort grandissement sous a) électrons secondaires et b) électrons rétrodiffusés .....	62
Figure 3.7	Schéma d'une plaque de titane laminée avec la région détectée par EBSD.....	63
Figure 3.8	Cartographies EBSD acquises au milieu des sections transverses pour les échantillons laminés jusqu'à a) b) 30%, c) d) 60% et e) f) 85% de réduction représentées en contraste de bande et les relations d'orientation des macles $85^\circ\langle 1-210 \rangle$ et $65^\circ\langle 10-10 \rangle$ et en coloration de figure de pôle inverse (IPF) avec la présentation du code couleur IPF, (NH : Non Hydrogéné).....	65
Figure 3.9	Histogrammes de distributions des désorientations angulaires pour les échantillons laminés à a) 30% c) 30% sans tenir compte des joints de faible désorientations ( $<15^\circ$ ) et b) 60% d) 60% sans tenir compte des joints de faible désorientations ( $<15^\circ$ ). Les pics à $65^\circ$ et $85^\circ$ correspondent respectivement aux plans de famille des macles en compression $\{11-22\} \langle 11-2-3 \rangle$ et plans de famille des macles en traction $\{10-12\} \langle -1011 \rangle$ .....	67
Figure 3.10	Courbes d'absorption d'hydrogène à $550^\circ\text{C}$ et 10 bars de Ti50A brut et laminés .....	69
Figure 3.11	Diagramme de phase Ti-H [174] .....	71
Figure 3.12	Diffractogrammes des échantillons laminés après hydrogénation .....	73

Figure 3.13 Spectres de diffraction synchrotron obtenus sur toute la longueur de l'échantillon laminé à 60% et hydrogéné .....	76
Figure 3.14 Schéma explicatif des positions des mesures synchrotron sur les plaques de titane hydrogénées.....	76
Figure 3.15 Spectres de diffraction synchrotron pour les échantillons laminés après hydrogénation .....	77
Figure 3.16 Etat de surface de l'échantillon laminé à 85% a) avant hydrogénation et b) après hydrogénation observé par microscope électronique à balayage à fort grossissement et sous électrons rétrodiffusés directement sur la surface traitée sans préparation .....	78
Figure 3.17 Cartographies EBSD acquises au milieu des sections transverses pour les échantillons laminés à a) b) 30%, c) d) 60% et e) f) 85% après hydrogénation représentées en contraste de bandes et en coloration de figure de pôle inverse, (H : Hydrogéné) .....	81
Figure 3.18 Histogrammes de distribution de la taille des grains des échantillons laminés à 30%, 60% et 85% avant hydrogénation (NH : Non Hydrogéné) et après hydrogénation (H : Hydrogéné) .....	83
Figure 4.1 Photographies des échantillons de titane Ti50A a) brut et après laminage à froid jusqu'à 77% de réduction à la vitesse de déformation de b) 1 tr/min c) 4 tr/min, d) 8 tr/min et e) 16 tr/min .....	87
Figure 4.2 Diffractogrammes des échantillons laminés à différentes vitesses de laminage avant hydrogénation.....	89
Figure 4.3 Figures de pôles recalculées obtenues par rayons X de a) l'échantillon brut et l'échantillon laminé à b) 1 tr/min, c) 4 tr/min, d) 8 tr/min et e) 16 tr/min (Max : intensité maximale du pôle, DL : Direction de Laminage, DT : Direction Transverse, IT : Indice de Texture).....	93
Figure 4.4 Cartographies d'orientation EBSD acquises au milieu des sections transverses pour les échantillons laminés à a) b) 1 tr/min, c) d) 4 tr/min et e) f) 16 tr/min représentées en contraste de	

bande et les relations d'orientation des macles $85^\circ\langle 1-210 \rangle$ et $65^\circ\langle 10-10 \rangle$ et en coloration de figure de pôle inverse, (NH : Non Hydrogéné) .....	96
Figure 4.5 Cartographies des désorientations intragranulaires des échantillons laminés jusqu'à 77% et à différentes vitesses de laminage de a) 1 tr/min b) 4 tr/min et c) 16 tr/min, (NH : Non Hydrogéné) .....	98
Figure 4.6 Histogrammes de distributions des désorientations angulaires pour les échantillons laminés jusqu'au taux de réduction de 77% et à différentes vitesses de laminage de a) 1 tr/min b) 1 tr/min sans tenir compte des joints de faible désorientations ( $<15^\circ$ ), c) 4 tr/min d) 4 tr/min sans tenir compte des joints de faible désorientations ( $<15^\circ$ ) et e) 16 tr/min f) 16 tr/min sans tenir compte des joints de faible désorientations ( $<15^\circ$ ) .....	99
Figure 4.7 Courbes d'absorption d'hydrogène à 550°C et 10 bars de Ti50A laminés à différentes vitesses de laminage .....	102
Figure 4.8 Diffractogrammes des échantillons laminés à différentes vitesses de laminage après hydrogénation.....	105
Figure 4.9 Cartographies d'orientation EBSD acquises au milieu des sections transverses pour les échantillons laminés à a) b) 1 tr/min, c) d) 4 tr/min et e) f) 16 tr/min et hydrogénés représentées en contraste de bande et en coloration de figure de pôle inverse, (H : Hydrogéné) .....	109
Figure 4.10 Histogrammes de distribution de la taille des grains des échantillons laminés à a) 4 tr/min et b) 16 tr/min et hydrogénés.....	110
Figure 5.1 Courbes d'absorption de l'hydrogène des échantillons laminés à a) la vitesse de laminage de 8 tr/min et à différents taux de réductions et b) au taux de réduction de 77% et à différentes vitesses de laminage .....	113
Figure 5.2 Diagramme de phase Ti-H [174] .....	114
Figure 5.3 Spectres DRX des échantillons 60% CR partiellement hydrogénés.....	117
Figure 5.4 Evolution des différentes phases en fonction du pourcentage d'hydrogène absorbé .	118

Figure 5.5 Evolution de la taille des domaines cristallins de la phase Ti avec le pourcentage d'hydrogène absorbé .....	121
Figure 5.6 Cartographies EBSD de l'échantillon 60% CR contenant 0.25% massique d'hydrogène représentées en a) contraste de bande et en b) coloration de phases (La couleur bleue correspond au titane-alpha et la couleur jaune correspond à l'hydru de titane $\delta$ -TiH <sub>x</sub> ) .....	122
Figure 5.7 Cartographies EBSD de l'échantillon 60% CR contenant 0.75% massique d'hydrogène représentées en a) contraste de bande et en b) coloration de phases (La couleur bleue correspond au titane-alpha et la couleur jaune correspond à l'hydru de titane $\delta$ -TiH <sub>x</sub> ) .....	124
Figure 5.8 Cartographie EBSD reconstruite à partir de la cartographie EBSD de la figure 5.7 de l'échantillon 60% CR contenant 0.75% massique d'hydrogène représentée en coloration de phase (La couleur bleue correspond au titane-alpha, la couleur jaune correspond à l'hydru de titane $\delta$ -TiH <sub>x</sub> et la couleur verte correspond à la phase Ti- $\beta$ ).....	125
Figure 5.9 Cartographies EBSD de l'échantillon 60% CR contenant 1% massique d'hydrogène représentées en a) contraste de bande et en b) coloration de phases (La couleur bleue correspond au titane-alpha et la couleur jaune correspond à l'hydru de titane $\delta$ -TiH <sub>x</sub> ) .....	126
Figure 5.10 Cartographie de contraste de bande de l'échantillon 60% CR contenant 1.5% massique d'hydrogène.....	127
Figure 5.11 Cartographie de contraste de bande de l'échantillon 60%CR contenant 2.6% massique d'hydrogène.....	128
Figure 5.12 Représentation schématique des étapes d'absorption de l'hydrogène [61] .....	129
Figure 5.13 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 30% CR en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3 .....	133
Figure 5.14 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 30% CR dans les deux différentes sections en utilisant la partie gauche des	

## LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES

ASTM	American Society for Testing and Materials
ATEX	Analysis Tools for Electron and X-ray Diffraction
BCC	Body Centered Cubic
BSE	Back Scattered Image
CG	Coarse Grain
CR	Cold Rolling
CV	Contracting Volume
DL	Direction de Laminage
DN	Direction normale
DOE	Department of energy
DRX	Diffraction des Rayons X
DT	Direction Transverse
EBSD	Electron Back Scattered Diffraction
ECAP	Equal Channel Angular Pressing
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EN	European Standard
FCC	Face Centered Cubic
GB	Ginstling-Brounshtein
GOF	Goodness Of Fit
HB	Dureté Brinell
HC	Hexagonale Compacte



HPT	High Pressure Torsion
IPF	Inverse Pole Figure
JMA	Johnson–Mehl–Avrami
MA	Mean Angular Deviation
MEB	Microscope Électronique à Balayage
PCD	Pearson's Crystal Data
PCT	Pression Composition Température
SIC	Silicon carbide
SPD	Severe Plastic Deformation
SR-XRD	Diffraction des Rayons X par Rayonnement Synchrotron
TIMETAL	Titanium Metals Corporation
UFG	Ultra Fine Grain
UTS	Ultimate tensile strength

## INTRODUCTION

Depuis le début de la révolution industrielle, les combustibles fossiles sous forme de charbon, de pétrole et de gaz naturel alimentent la technologie et les réseaux de transport des sociétés. Cependant, continuer à alimenter le monde à partir de ces combustibles fossiles menace notre approvisionnement énergétique et représente d'énormes risques environnementaux. En effet, la demande mondiale d'énergie est en hausse, en raison de la croissance démographique continue et de l'industrialisation des pays en développement. L'approvisionnement des combustibles fossiles est limité et des pénuries restrictives de pétrole et de gaz pourraient se produire. Les réserves mondiales de pétrole et de gaz sont concentrées dans quelques régions du monde, tandis que la demande énergétique augmente partout. Par conséquent, un approvisionnement sûr est de plus en plus difficile à assurer. De plus, l'utilisation des combustibles fossiles représente un sérieux risque pour la santé à cause de la pollution chimique qu'elle provoque. Le dioxyde de carbone et les autres émissions de gaz à effet de serre qui sont associés au réchauffement climatique menacent également la stabilité du climat terrestre.

Une recherche et un développement approfondis sont nécessaires afin de trouver des sources alternatives qui puissent remplacer les combustibles fossiles. Ces sources de remplacement devraient fournir de l'énergie en quantité et à des coûts compétitifs par rapport aux combustibles fossiles. En outre, rendre ces sources alternatives disponibles commercialement exigera en soi le développement d'une infrastructure économique appropriée. Un tel remplacement énergétique mondial n'apparaîtra pas du jour au lendemain, mais un investissement mondial dans la recherche accélèrera certainement ce changement.

L'hydrogène est une alternative prometteuse aux combustibles fossiles. L'hydrogène libère de l'énergie de manière explosive dans les moteurs thermiques ou lentement dans les piles à combustibles, grâce à sa réaction avec l'oxygène, pour rejeter de l'eau comme seul sous-produit. L'hydrogène est abondant et généreusement distribué à travers le monde. Cependant, son utilisation pour la création d'un futur système énergétique basé sur l'hydrogène et l'électricité nécessite un certain accès technologique.

L'économie de l'hydrogène peut être décrite comme un réseau composé de trois étapes fonctionnelles : la production, le stockage et l'utilisation. Il existe des moyens techniques de base

pour chacune de ces étapes, mais aucun d'entre eux ne peut encore rivaliser avec les combustibles fossiles en terme de coût, de performance et de fiabilité. Dans ce contexte, le stockage de l'hydrogène est clairement l'un des principaux défis de l'établissement de l'économie de l'hydrogène. L'hydrogène peut être stocké sous forme de gaz sous pression, de liquide cryogénique ou sous forme solide dans les matériaux en tant qu'hydrures métalliques. Les technologies traditionnelles de stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse ou liquide ne sont pas totalement satisfaisantes en terme de coût et d'efficacité énergétique. En plus, ces techniques de stockage posent des problèmes au niveau de la sécurité. A cet égard, les hydrures métalliques se présentent comme d'excellents candidats pour le stockage de l'hydrogène. Cette méthode de stockage est considérée comme sûre, sécurisée et efficace, en raison de la pression relativement basse, de la réversibilité et de l'excellente efficacité énergétique.

Au cours des dernières années, les systèmes de stockage à base d'hydrures métalliques légers ont été considérés comme les moyens de stockage de l'hydrogène les plus promoteurs pour les applications embarquées. Cependant, malgré le potentiel incontestable de stockage sous forme d'hydrures métalliques, cette méthode de stockage présente un certain nombre d'inconvénients qu'il faudra contourner pour la commercialisation efficace de ces systèmes de stockage pour les applications pratiques. La mauvaise cinétique de sorption de l'hydrogène dans ces alliages représente un des inconvénients les plus pesant. Ainsi, de nouvelles approches et techniques doivent être adoptées afin de contourner ce problème et améliorer la cinétique de sorption de l'hydrogène. Dans ce cadre, les procédés de déformation plastique ont été considérés comme des solutions efficaces pour améliorer la cinétique de sorption de divers hydrures métalliques. En effet, des recherches récentes ont démontré que les techniques de déformation mécanique, notamment le broyage mécanique ou les techniques de déformation plastique sévère pouvaient être utilisées pour obtenir des hydrures métalliques nanostructurés avec des propriétés de sorption d'hydrogène significativement améliorées.

C'est dans ce contexte que se situe ce travail de thèse dont l'objectif est l'étude de l'effet du procédé du laminage à froid sur l'amélioration des propriétés d'absorption de l'hydrogène par le titane de pureté commerciale Ti50A. L'objectif principal de chaque chapitre est brièvement décrit dans les paragraphes suivants.

Tout d'abord, une étude bibliographique est proposée dans le premier chapitre. Il commence par une présentation des enjeux de l'établissement d'une économie d'hydrogène ainsi que les avantages et les inconvénients des différentes méthodes de stockage de l'hydrogène. Le système de stockage de l'hydrogène sous forme d'hydruure métallique est présenté et décrit en détail en tenant compte des différents aspects thermodynamique et cinétique. Ensuite, l'effet des procédés de déformation plastique sur le comportement de stockage de l'hydrogène des alliages à base de titane sont présentées en tenant compte des recherches déjà effectuées.

Le second chapitre est consacré à la présentation du matériau du titane commercial pur Ti50A sélectionné pour cette étude en expliquant le choix effectué. En deuxième lieu, la méthodologie de la recherche réalisée et les différents paramètres expérimentaux du procédé de laminage à froid utilisé sont également détaillés. Enfin, les moyens techniques expérimentaux ainsi que les méthodes de caractérisation structurales et microstructurales employées dans le présent travail sont également présentées.

Le chapitre 3 rapporte l'analyse de l'effet du taux de réduction lors du laminage à froid sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène et en particulier son impact sur la cinétique d'hydrogénation. Dans un premier temps, l'effet de la déformation plastique induite par le laminage à froid sur les échantillons de titane est étudié. Ensuite, les courbes d'hydrogénation des échantillons laminés et complètement hydrogénés dans les différentes conditions sont analysées. Finalement, les échantillons de titane hydrogénés sont caractérisés : les différentes évolutions microstructurales sont identifiées et les phases hydrures de titane formées sont étudiées.

Le chapitre 4 se focalise sur l'effet de la vitesse de laminage à froid sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène. L'effet de la variation de la vitesse de laminage sur la déformation du titane Ti50A est étudié. La cinétique d'hydrogénation des échantillons laminés à différentes vitesses est ensuite analysée. Finalement, les échantillons de titane laminés après hydrogénation sont caractérisés et les phases hydrures de titane sont présentées.

Le chapitre 5 est consacré à la compréhension du mécanisme d'absorption de l'hydrogène par le titane commercial Ti50A. La transformation de phase du titane vers l'hydruure de titane est analysée à travers l'étude des échantillons partiellement hydrogénés. En outre, le modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène suivi par les échantillons laminés dans les différentes conditions étudiées dans ce travail de recherche est identifié à travers la détermination de l'étape limitante de

la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène pour chaque cas étudié. L'effet du taux de réduction lors du laminage à froid ainsi que la vitesse de déformation sur le mécanisme d'hydrogénation sont ainsi examinés

Finalement, les principales conclusions tirées de la présente recherche sont résumées et qui permettra de définir les perspectives d'un travail futur qui pourrait venir compléter ces études.

# CHAPITRE 1

## Revue de la littérature et contexte de la thèse

---

### 1.1 Introduction

Ce chapitre présente une revue de la littérature du sujet d'étude qui est le stockage de l'hydrogène dans les alliages de titane. Dans une première partie, ce chapitre souligne l'importance de l'établissement d'une économie basée sur l'hydrogène dans l'avenir en présentant les différents problèmes à résoudre pour parvenir à un tel système énergétique mondial. Dans ce contexte, le stockage de l'hydrogène représente un des défis scientifiques les plus critiques. Les différentes techniques de stockage de l'hydrogène disponibles seront caractérisées et présentées en expliquant leurs avantages et inconvénients. La seconde partie portera sur les techniques de stockage de l'hydrogène à l'état solide, notamment les hydrures métalliques qui seront présentés en détail. Les diverses méthodes utilisées pour le traitement et la synthèse des matériaux de stockage de l'hydrogène afin d'améliorer leurs performances et caractéristiques de stockage seront également mises en évidence. Enfin, une présentation du travail de recherche réalisée dans cette thèse sera donnée.

### 1.2 L'hydrogène : un vecteur d'énergie verte

Les émissions de dioxyde de carbone, principal gaz à effet de serre, qui sont dues à une utilisation constante des hydrocarbures, la hausse continue de la demande d'énergie, l'épuisement des réserves des combustibles fossiles, la mauvaise qualité et la pollution de l'air, le réchauffement climatique et la sécurité de l'approvisionnement énergétique, font l'objet d'un débat mondial sur l'énergie et son effet sur le climat [1-5]. A cet effet, conduire le système énergétique dans une voie durable et propre devient progressivement une préoccupation majeure. Les solutions alternatives font actuellement le sujet de nombreuses recherches et investigations. L'économie de l'hydrogène a fait l'objet d'une attention particulière. En effet, un système énergétique à base d'hydrogène est considéré comme une option avantageuse pour fournir des solutions énergétiques de haute qualité [6]. L'hydrogène en tant que vecteur énergétique a été proposé comme une voie appropriée et un moyen prometteur pour résoudre les problèmes énergétiques et environnementaux mondiaux [7].

L'hydrogène a été découvert en 1766 par Henry Cavendish et nommé par Lavoisier du mot grec hydro qui signifie eau. C'est l'élément le plus léger, le plus simple et le plus abondant de la nature [5,8]. En fait, il représente 90% massique de l'univers. C'est un gaz incolore, inodore, insipide et non toxique lorsqu'il se trouve dans les conditions normales sur terre. En revanche, l'hydrogène n'est pas généralement trouvé sous sa forme pure car il se combine aisément avec d'autres éléments. Sur terre, l'hydrogène n'existe que sous forme moléculaire diatomique, c'est-à-dire chaque molécule a deux atomes d'hydrogènes, c'est pourquoi l'hydrogène pur est fréquemment exprimé par  $H_2$ . Il doit donc être extrait de ces composés moléculaires d'une manière ou d'une autre [5,9].

L'hydrogène en tant que vecteur d'énergie a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs et industriels et a accru leur intérêt pour les technologies de production et de stockage de l'hydrogène. Il est considéré comme une énergie du futur pour différentes applications, mobiles et stationnaires [155]. En fait, l'hydrogène présente un certain nombre d'avantages non négligeables par rapport aux autres vecteurs d'énergie. Tout d'abord, il existe divers moyens de production de l'hydrogène tels que le reformage à la vapeur du gaz naturel, l'oxydation partielle des hydrocarbures, la gazéification du charbon et de la biomasse, la thermolyse et l'électrolyse de l'eau [11]. La technique de reformage à la vapeur du gaz naturel est la plus utilisée actuellement par les industries [12]. En effet, c'est la source la moins chère pour la production de l'hydrogène. Par contre les principaux sous-produits de ce processus sont le  $CO_2$ , le CO et d'autres gaz à effet de serre [12]. Cependant, l'hydrogène peut être également produit à travers les sources d'énergie renouvelables telles que les énergies solaires, nucléaires, éolienne et hydraulique, et est considéré dans ce cas comme un vecteur d'énergie renouvelable [13,14]. L'électrolyse de l'eau est considérée comme le cycle idéal pour la production de l'hydrogène afin de lutter contre les problèmes environnementaux [15]. En effet, l'énergie est produite en décomposant l'eau par électrolyse à l'aide de l'énergie solaire et est stockée pour produire de l'énergie électrique. Lorsque l'hydrogène réagit avec l'oxygène, de l'eau se forme et de l'énergie est libérée, comme décrit ci-contre :  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + \text{énergie}$ . C'est une conversion propre et réversible de l'énergie puisque la combustion de l'hydrogène est totalement sans carbone et l'unique sous-produit est de l'eau pure [15,16]. Le schéma ci-dessous résume le cycle de combustion de l'hydrogène.

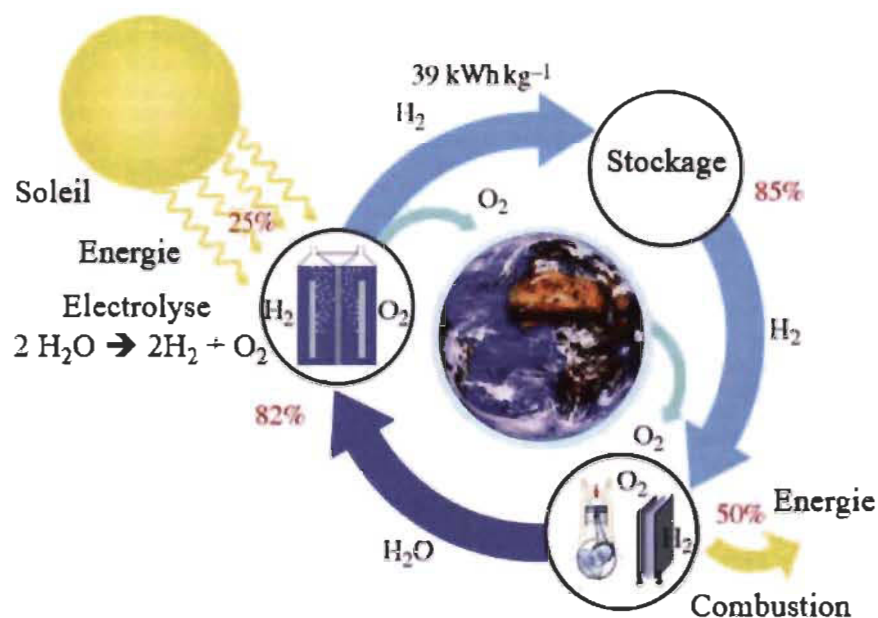


Figure 1.1 Cycle de combustion de l'hydrogène [17]

Il existe deux façons d'utiliser l'énergie de l'hydrogène (figure 1.1) : en brûlant l'hydrogène et en obtenant l'énergie sous forme de chaleur ou par des réactions avec l'oxygène dans une pile à combustible à hydrogène, pour former de l'électricité. L'hydrogène a une grande densité d'énergie gravimétrique d'environ  $39\text{ kWh kg}^{-1}$  ( $142\text{ kJ/g}$ ), c'est-à-dire trois fois supérieure à celle des combustibles chimiques tels que les carbones, l'essence et le pétrole, et près de cinq fois supérieure à celle du charbon [17-20]. A titre d'exemple, le contenu énergétique de 9,5 kg d'hydrogène équivaut à celui de 25 kg d'essence [21].

Les applications d'hydrogène sont également très variables. Il peut être utilisé dans le domaine de l'énergie tels que le stockage de chaleur, la séparation isotopique, les batteries Ni-MH et les actionneurs thermiques. Il peut également être utilisé comme vecteur énergétique dans les processus industriels et les secteurs de l'énergie mobile comme les véhicules électriques à piles à combustibles [22-24].

Ainsi, la pénétration du marché des technologies des pointes qui produisent l'hydrogène à partir de l'eau et de la lumière du soleil et qui le stockent dans des systèmes à haute densité énergétique marquera la mise en place de l'économie énergétique de l'hydrogène. Cependant, l'émergence d'un tel système énergétique durable et mondial est un processus progressif à long terme [25]. En effet, malgré ces avantages incontestables, la réalisation d'une économie de l'hydrogène fait face à de



multiples défis. Contrairement à l'essence et au gaz naturel, l'hydrogène n'a pas d'infrastructure à grande échelle existante et en construire une nécessitera des investissements majeurs. En plus, le coût de l'exploitation de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie pour répondre à la demande énergétique mondiale est très élevé. Plusieurs facteurs technologiques doivent être pris en compte pour parvenir à une économie de l'hydrogène tels que la production de l'hydrogène, sa livraison et son stockage. Ce sont les défis qui sont rencontrés sur la voie d'une économie de l'hydrogène.

### **1.3 Stockage de l'hydrogène**

Comme mentionné précédemment, le stockage de l'hydrogène est l'un des défis technologiques à relever pour l'établissement d'une économie d'hydrogène. En effet, la densité d'énergie volumétrique de l'hydrogène dans les conditions ambiantes de 20°C et 1 bar est trop faible (0.084 kg/m<sup>3</sup>) par rapport aux autres gaz naturels et aux combustibles chimiques. A titre d'exemple, 4 kg d'hydrogène sont nécessaires à une voiture à hydrogène pour une autonomie comparable à un réservoir à essence. Ceci correspond à un volume d'environ 49 m<sup>3</sup> dans les conditions ambiantes [26,27]. Différentes approches et techniques sont envisageables : l'hydrogène peut être comprimé, la température peut être abaissée en dessous de la température critique ( $T_c = 33$  K) pour le liquéfier ou par l'interaction de l'hydrogène avec d'autres matériaux (formation des hydrures). La réversibilité du stockage de l'hydrogène doit également être assurée. A cet effet, le stockage de l'hydrogène de manière sûre et efficace fait actuellement l'objet de plusieurs recherches. Différents exemples seront explicités tout au long de ce chapitre.

Le département américain de l'énergie (DOE) a fixé différents objectifs à atteindre [139] concernant le stockage de l'hydrogène dans les véhicules à pile à combustible. Ces critères incluent un contenu énergétique important sur une base gravimétrique (densité d'énergie gravimétrique : 2.2 kWh/kg [139]) et volumétrique (densité d'énergie volumétrique : 1.7 kWh/L [139]), une réversibilité du stockage de l'hydrogène, une bonne stabilité du cyclage (maintien de la capacité d'absorption de l'hydrogène après plusieurs cycles d'absorption/désorption), une sécurité assurée et des coûts minimaux. Actuellement, aucune technologie de stockage de l'hydrogène ne satisfait à la fois tous ces critères mentionnés.

Les techniques de stockage de l'hydrogène utilisées actuellement peuvent être divisées en deux différents types : un stockage physique et un stockage chimique. Les moyens de stockage physique de l'hydrogène concernent le stockage à l'état gazeux (compression) et à l'état liquide

(liquéfaction) de l'hydrogène. En ce qui concerne le stockage chimique, il correspond au stockage de l'hydrogène sur les matériaux sous forme d'hydrures.

Il est important de noter que les exigences en termes de technique de stockage de l'hydrogène sont fortement liées à l'application en question. Certaines applications nécessitent une quantité d'hydrogène inférieure à d'autres et vice-versa. Le volume requis pour le stockage n'est pas le même dans le cas d'une application mobile ou stationnaire comme un bâtiment ou une station de service.

❖ Le stockage à l'état gazeux :

La méthode de stockage à haute pression est actuellement la méthode la plus couramment utilisée. En effet, l'hydrogène gazeux peut être stocké sous forme de gaz comprimé à température ambiante dans des réservoirs pouvant supporter des pressions extrêmement élevées. L'hydrogène comprimé est ainsi stocké dans des bouteilles en acier conventionnelles à haute pression maximale de 200 bars [26]. De nouveaux cylindres composites légers ont été développés, capables de résister à des pressions allant jusqu'à 800 bars, mais qui sont plus chers que les bouteilles en acier conventionnelles. Ainsi, l'hydrogène peut atteindre une densité volumétrique de  $40 \text{ Kg.m}^{-3}$ , ce qui correspond à environ la moitié de celle sous sa forme liquide au point d'ébullition normal [28]. Cette technologie de stockage de l'hydrogène sous haute pression est bien établie. Les réservoirs d'hydrogène sous pression sont soumis à des tests de sécurité typiques afin de garantir la fiabilité et la sécurité d'un réservoir comprimé [29]. Cependant, bien que l'utilisation des systèmes de stockage de gaz comprimés soit satisfaisante et généralisée dans les différents secteurs, cette technologie est limitée par la faible densité gravimétrique et la haute pression [20,31]. En outre, elle présente des risques potentiels non négligeables pour la sécurité comme une soudaine libération du gaz comprimé à bord des véhicules.

❖ Le stockage à l'état liquide :

Le stockage de l'hydrogène à l'état liquide est une alternative au stockage par compression. En fait, la densité volumétrique de l'hydrogène sous sa forme liquide est considérablement plus élevée que celle sous sa forme gazeuse, ce qui lui rend un support de stockage attractif qui permet de stocker et transporter une plus grande quantité d'hydrogène. Nous rappelons que la densité de l'hydrogène en tant que gaz est de  $0.09 \text{ Kg.m}^{-3}$  (à température ambiante et pression atmosphérique)

et en tant que liquide est de  $70.8 \text{ Kg.m}^{-3}$ . Cependant, le point critique de l'hydrogène est à une température  $T_c$  de  $-239.8^\circ\text{C}$  et une pression  $P_c$  de 13 bars. Il est donc essentiel de diminuer la température en dessous de la température critique pour liquéfier l'hydrogène. Généralement, l'hydrogène est stocké sous sa forme liquide dans des réservoirs cryogéniques super isolants à environ  $-252^\circ\text{C}$  et à pression ambiante [32,33]. La connaissance et la manipulation de l'hydrogène liquide sont très avancées [34]. Cette technologie de stockage liquide cryogénique est bien répandue dans le domaine du transport longue distance et dans l'aviation [8,33]. Elle est considérée comme efficace mais présente néanmoins un certain nombre d'inconvénients. En fait, la liquéfaction de l'hydrogène est un procédé énergivore très coûteux qui engendre d'importantes pertes par évaporation, correspondant à environ un tiers du contenu énergétique de l'hydrogène. En plus des pertes durant le processus de liquéfaction, d'autres pertes existent suite à l'évaporation des conteneurs en particulier les plus petits puisqu'ils ont un rapport surface/volume plus grand, d'où des pertes plus importantes [33,35,36]. En outre, cette technique nécessite un contrôle strict sur la stabilité de la température du réservoir afin d'éviter tout risque de surpression. En plus du coût de la liquéfaction, viennent les coûts des réservoirs super isolants utilisés pour l'hydrogène liquide. Cette technique est également peu pratique pour les applications embarquées [37]. En effet, dans le cas où un véhicule équipé d'hydrogène liquide est maintenu en stationnement pendant une période relativement longue (10-14 jours), l'hydrogène dans le système de stockage s'évaporerait complètement après 10 à 14 jours.

#### ❖ Le stockage à l'état solide :

En plus de ces deux techniques de stockage largement connues, le stockage de l'hydrogène à l'état solide dans les matériaux a fait l'objet de plusieurs recherches et investigations [42-52]. Il existe des systèmes de stockage basés sur la physisorption (adsorption physique) de l'hydrogène. Cette méthode consiste à l'adsorption de l'hydrogène moléculaire sur la surface des matériaux poreux à très basses températures par les faibles forces de Van Der Waal. Ainsi, les molécules d'hydrogène peuvent être stockées de manière réversible sur des matériaux à haute surface spécifique tels que les matériaux à base de carbone à titre d'exemple. Il est à noter que la quantité d'hydrogène stockée à 77 K et sous 70 bars sur des matériaux de carbone poreux est d'environ 5% massique. Une surface spécifique et une porosité élevée sont nécessaires pour ce type de stockage [38,39].

Une autre technique bien répandue dans la catégorie du stockage chimique de l'hydrogène à l'état solide est le stockage dans les matériaux sous formes d'hydrures. La section suivante est consacrée à la compréhension de ce type particulier de stockage qui est l'objectif principal de cette thèse.

### **1.3.1 Stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques**

L'utilisation des hydrures comme matériaux de stockage de l'hydrogène a eu un intérêt croissant ces dernières années. En effet, ce type de stockage à l'état solide est un moyen prometteur et pratique de remplacer le stockage haute pression et cryogénique [7]. Cette méthode consiste à stocker l'hydrogène atomique dans des matériaux sous forme d'hydrures. En fonction de la liaison formée entre l'hydrogène et l'atome métallique, les hydrures peuvent être divisés en deux grandes familles : les hydrures d'alliages métalliques et les hydrures complexes [40-42].

Les hydrures complexes sont des composés mixtes ioniques et covalents qui ont généralement une plus grande capacité de stockage que les hydrures métalliques, mais qui ont également une température de désorption plus élevée et ne sont pas facilement réversibles. Ces hydrures complexes sont largement étudiés [43-47] car ils pourraient apporter des solutions intéressantes pour l'avenir.

Quant aux hydrures métalliques, ce sont des métaux qui absorbent l'hydrogène et forment des hydrures stables. Lorsque certains alliages métalliques sont exposés à l'hydrogène gazeux, une réaction chimique se produit entre l'alliage et l'hydrogène. L'alliage absorbe une quantité importante d'hydrogène qui occupe les sites interstitiels de la maille élémentaire et forme ainsi un composé d'hydrures métalliques solide. L'hydrogène peut être ensuite libéré (désorbé) sous forme de gaz à des conditions spécifiques de température et de pression qui dépendent du matériau en question, et l'alliage revient ainsi à son état initial, ce qui assure la réversibilité de ce type de stockage. Les hydrures métalliques sont donc considérés comme d'excellents candidats pour les applications de stockage de l'hydrogène mobiles et stationnaires. Le stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques est un moyen sûr et efficace. En général, les hydrures métalliques ont une densité volumétrique d'hydrogène plus élevée que l'hydrogène comprimé ou liquéfié.

Etant donné que les hydrures métalliques sont formés par réaction directe avec de l'hydrogène gazeux, il est important de présenter le processus d'hydruration dans les métaux ainsi que les propriétés thermodynamiques des hydrures métalliques.

### 1.3.2 Processus d'hydruration dans les métaux

Le processus d'hydrogénation conduisant à la formation de l'hydruire métallique peut être exprimé par l'équation schématique suivante :



Où M est l'alliage de stockage de l'hydrogène,  $MH_x$  est l'hydruire métallique, x est le rapport des atomes d'hydrogène sur les atomes du métal (H/M) et Q est l'énergie thermique libérée ou la chaleur de la réaction [42].

Le mécanisme d'absorption de l'hydrogène dans un alliage est généralement décrit comme un processus en cinq étapes [48-54] :

1. Transport de la molécule d'hydrogène jusqu'à la surface du matériau,
2. L'adsorption physique (physisorption) des molécules d'hydrogène sur la surface,
3. La dissociation des molécules d'hydrogène en hydrogène atomique et la chimisorption en surface,
4. Pénétration de surface par les atomes H et transition des atomes H de l'état chimisorbé à l'état soluté,
5. Diffusion d'hydrogène dans le métal formant une solution solide, nucléation de l'hydruire et diffusion de l'hydrogène à travers la couche d'hydruire.

Ces différentes étapes sont illustrées dans le diagramme schématique 1.2.

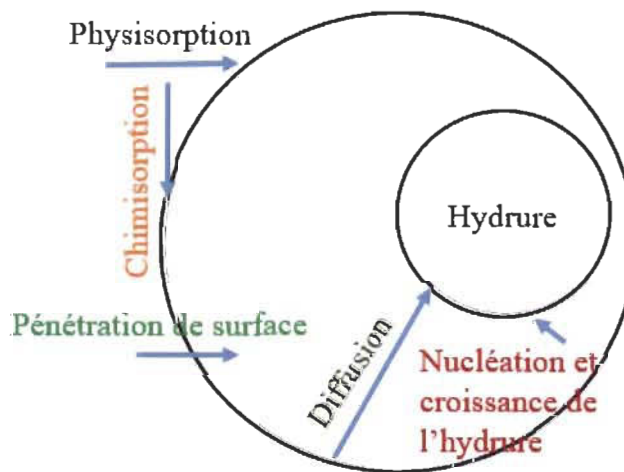


Figure 1.2 Diagramme schématique des étapes d'absorption de l'hydrogène

Le processus de déshydrogénation est l'inverse de celui d'hydrogénation. Les hydrures métalliques se décomposent à une certaine température et pression. Les atomes d'hydrogène diffusent à la surface de l'alliage et se recombinent en molécules d'hydrogène.

La figure 1.3 représente les courbes d'énergie potentielle pour la dissociation de la molécule d'hydrogène et la chimisorption de l'atome d'hydrogène sur une surface métallique :

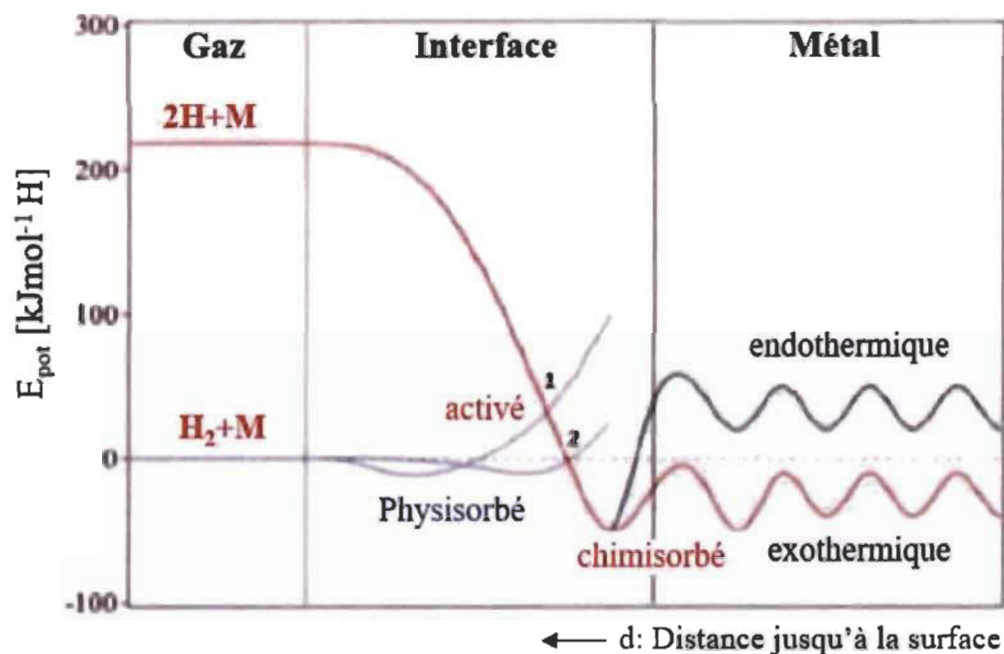


Figure 1.3 Diagramme d'énergie potentielle des molécules d'hydrogène et d'atomes d'hydrogène approchant la surface d'un matériau [55]

Lorsqu'une molécule d'hydrogène se rapproche de la surface, l'énergie potentielle augmentera en raison de la répulsion entre les nuages électroniques de la molécule et la surface. En augmentant l'énergie potentielle de la molécule  $\text{H}_2$ , elle pourrait croiser l'énergie potentielle de l'atome  $\text{H}$  (point 1 sur la figure 1.3) et donc favoriser énergétiquement la molécule  $\text{H}_2$  pour se dissocier en deux atomes  $\text{H}$  et se lier à la surface métallique. Au point 1, l'énergie potentielle est positive, donc la dissociation se produit et la barrière d'activation est à la hauteur du point 1. La hauteur de la barrière dépend généralement du type des atomes métalliques à la surface. Si l'intersection se produit au point 2 où l'énergie potentielle est nulle, alors une fraction des molécules  $\text{H}_2$  d'énergie supérieure à la barrière d'activation se dissociera et la dissociation est dite non activée.

Après dissociation, les atomes d'hydrogène H seront chimisorbés sur la surface et liés aux atomes du métal. Cette chimisorption est exothermique si la liaison métal hydrogène M-H est plus forte que la liaison hydrogène-hydrogène H-H sinon elle est endothermique

### 1.3.3 Thermodynamique des hydrures métalliques

Les aspects thermodynamiques de la réaction d'absorption/désorption de l'hydrogène sont donnés par la température et la pression de la réaction. Une méthode courante utilisée pour caractériser les hydrures métalliques consiste à utiliser un graphique dans lequel la pression d'équilibre de l'hydrogène est tracée en fonction du rapport hydrogène sur métal à une température constante. Ces courbes obtenues sont communément appelées isotherme de composition et de pression PCT (Pression-Composition-Température). Elles donnent la composition et la pression d'équilibre à une température donnée. Dans cette section nous présentons la courbe schématique de l'isotherme de composition et de pression PCT d'un hydrure idéal afin d'élucider les paramètres de l'équilibre thermodynamique de la réaction d'absorption de l'hydrogène (figure 1.4). Nous présenterons l'isotherme PCT relative au matériau de titane utilisé dans cette étude dans le chapitre 2.

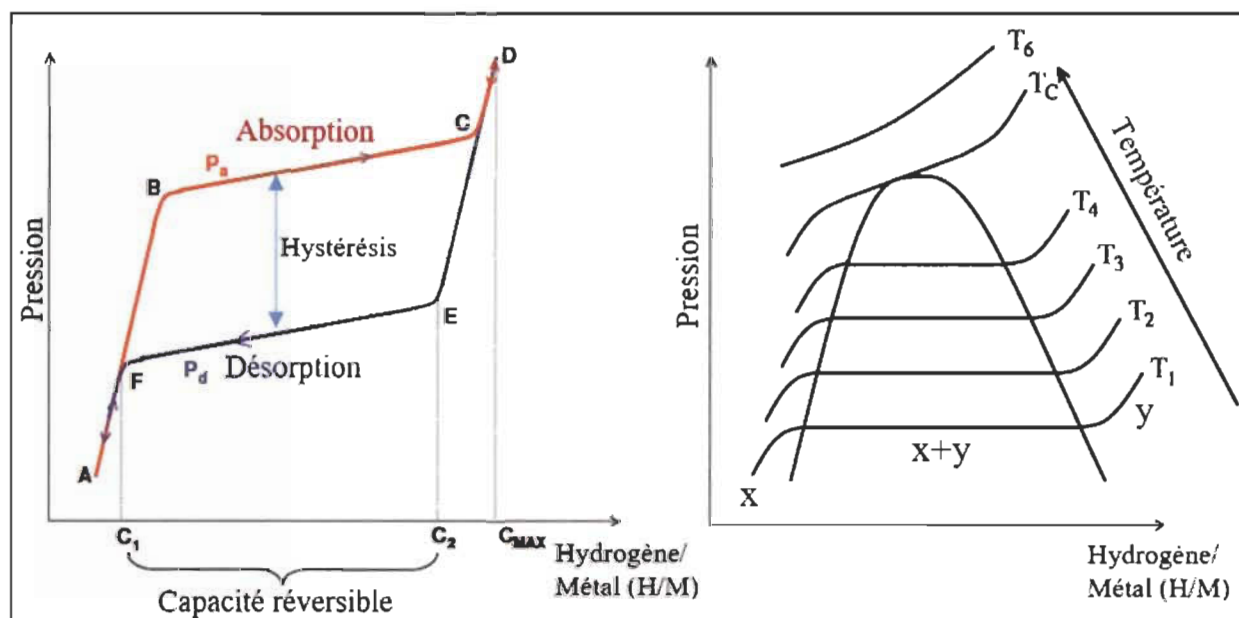


Figure 1.4 Présentation schématique des isothermes de composition et de pression et l'influence de la température sur l'isotherme [56]

Chaque isotherme présentée dans la figure 1.4 est un graphique de la pression d'hydrogène à l'équilibre et du rapport hydrogène sur métal à une température constante. P est la pression

d'hydrogène,  $H/M$  est le rapport hydrogène sur métal (concentration d'hydrogène :  $C_H$ ),  $P_a$  est la pression d'absorption de l'hydrogène et  $P_d$  est la pression de désorption de l'hydrogène.

Nous notons que l'isotherme PCT est composée de trois régions distinctes : une région de solution solide  $x$ , une région de phase hydrure  $y$  et une région bi-phasique ( $x$  et  $y$ ) qui sépare ces deux phases. Nous notons également qu'à une température supérieure à la température critique  $T_c$ , cette région bi-phasique n'existe plus. Les 3 sections distinctes du PCT sont détaillées dans le paragraphe qui suit :

- Section A-B:

Cette section correspond à la faible concentration de l'hydrogène ( $C_H \ll 1$ ) à laquelle les atomes d'hydrogène se dissolvent progressivement dans le réseau métallique et occupent les positions interstitielles : une solution solide d'hydrogène (M-H) dans le réseau métallique est donc formée [57]. Cette phase sera appelée  $x$ . Dans cette région, la concentration  $C_H$  obéit à la loi de Sievert :

$$\frac{H}{M} = K_s \sqrt{P_{H_2}} \quad (1.2)$$

Où  $H$  : Hydrogène,  $M$  : Métal,  $K_s$  : constante d'équilibre et  $P_{H_2}$  : pression d'hydrogène à l'équilibre

Lorsque la teneur en hydrogène dans le métal augmente, l'atome d'hydrogène interagit, via les déformations élastiques introduites dans le réseau métallique, et le comportement pression/composition s'écarte de l'idéalité. Cela se traduit par une diminution de la pente de l'isotherme par rapport au comportement idéal de la loi de Sievert. Il existe cependant une limite à la quantité d'hydrogène que la phase  $x$  peut stocker. En outre, en se référant à la règle de phase de Gibbs, le nombre de degré de liberté  $F$  à température constante dans chaque région est déterminé par l'équation :

$$F = C - P + 2 \quad (1.3)$$

Où  $C$  est le nombre de composants du système et  $P$  est le nombre de phases en équilibre thermodynamique entre elles.  $F$  fournit le nombre de variables possibles qui peuvent varier simultanément.

Dans cette région A-B, il existe deux composants (métal et hydrogène) ainsi que deux phases (phase  $x$  et hydrogène gazeux). En utilisant l'équation (1.3), nous obtiendrons  $F=2$ . Ainsi, à



température constante, la concentration d'hydrogène augmente avec l'augmentation de la pression d'hydrogène  $P_{H_2}$  et l'isotherme monte rapidement.

- Section B-C:

Dans cette section, la concentration augmente jusqu'à ce que l'interaction attractive H-H devienne suffisamment importante. Cette interaction s'explique par le fait que le réseau métallique hôte se dilate par hydrogénation, réduisant ainsi l'énergie élastique pour l'introduction d'hydrogène. Une fois la phase x saturée, une nouvelle phase ordonnée dite hydrure y est nucléée. Il est à noter que le niveau de saturation de la phase x est assez faible. Il existe une discontinuité dans la quantité d'hydrogène que le métal peut stocker. En effet, la solubilité maximale de l'hydrogène dans la phase x est  $C_1$  qui est nettement inférieure à la concentration minimale  $C_2$  qui peut être stockée dans la phase y. Typiquement  $(\frac{H}{M})_{C_1} < 0.1$  alors que  $(\frac{H}{M})_{C_2} > 1$ . La région plateau (B-C) correspond donc à la coexistence des deux phases x et y. Au fur et à mesure que l'hydrogène pénètre dans le métal, la fraction de la phase x diminue en faveur de la phase y. Selon la règle de phase de Gibbs, lorsque la composition change, la pression d'équilibre reste idéalement constante dans cette région bi-phasique, ce qui résulte en un plateau dans la courbe PCT. En effet, C ne comprend que le métal et l'hydrogène. P comprend la phase x, la phase y et l'hydrogène. Donc  $F=1$ . Cependant, la plupart des matériaux d'hydruration ne présentent pas de plateaux parfaitement plats ou d'hystérésis nulle. Cette hystérésis entre les pressions d'absorption  $P_a$  et de désorption  $P_d$  dans la courbe PCT pourrait être expliquée par la différence des énergies élastique et plastique résultant de la création des défauts et de dislocations durant le processus d'hydrogénation et de déshydrogénation [58]. Nous notons qu'avec une température croissante, la pression du plateau augmente mais sa largeur diminue, pour complètement disparaître à la température critique  $T_c$ .

- Section C-D:

A la fin du plateau, c'est-à-dire au point C, la phase x est complètement transformée en phase hydrure y et le degré de liberté est maintenant égal à 2. Pour forcer plus d'hydrogène dans l'alliage, il faut augmenter la pression du gaz externe, ce qui est présenté par l'augmentation rapide de la pression d'équilibre dans la région (C-D). Ceci indique une solution solide d'hydrogène dans la phase hydrure y.

En pratique, la capacité de stockage réversible d'hydrogène est égale à la longueur du plateau  $C_2$ - $C_1$ . La capacité réversible peut être considérablement inférieure à la capacité de stockage maximale  $C_{\max}$ . Il est utile de noter que la capacité de stockage peut être indiquée soit en rapport atomique (H/M), soit en pourcentage massique. Il est également possible de l'exprimer en terme volumétrique qui est le nombre d'atomes d'hydrogène par unité de volume.

La pression d'équilibre de l'hydrogène dépend fortement de la température comme nous pouvons voir sur le côté droit de la figure 1. Ainsi, une série de courbes PCT à différentes températures permet la construction d'un graphique de Van't Hoff comme présenté dans la partie droite de la figure 1.4. Une illustration de la façon dont le tracé de Van't Hoff est créé est présentée dans la figure ci-dessous :

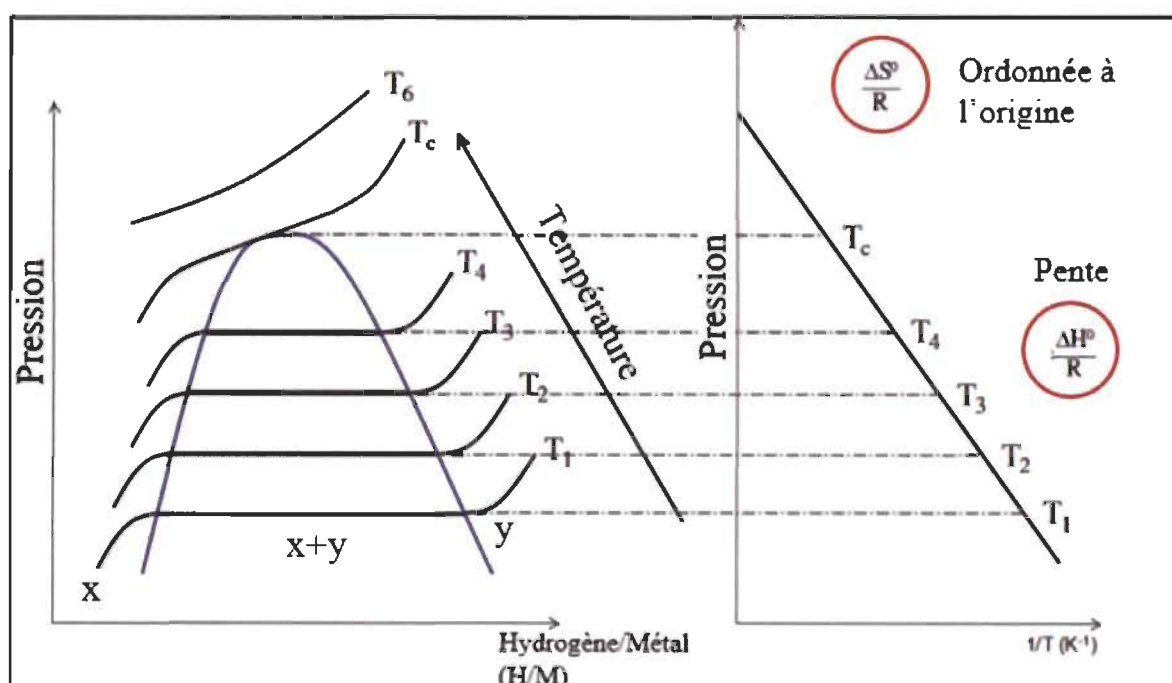


Figure 1.5 Effet de la température sur l'isotherme et tracé du Van't Hoff pour un matériau de stockage de l'hydrogène.

Le graphique de Van't Hoff est fréquemment utilisé pour comparer des hydrides de stabilité thermique variable. Il est basé sur l'effet de la température sur l'isotherme de composition et de pression. Il permet de déterminer expérimentalement les paramètres thermodynamiques de formation d'un hydrure métallique, qui sont la différence de l'enthalpie et de l'entropie en utilisant la relation de Van't Hoff donnée par :

$$\frac{d \ln k_{eq}}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.4)$$

La variation de l'énergie libre  $\Delta G^0$  dans la réaction d'absorption/désorption de l'hydrogène est donnée par l'équation :

$$\Delta G^0 = RT \ln(P_{H_2}) \quad (1.5)$$

Où T est la température,  $P_{H_2}$  est la pression d'hydrogène à l'équilibre à la température T, R est la constante des gaz.

La corrélation entre la variation de l'énergie libre  $\Delta G^0$ , la variation de l'enthalpie  $\Delta H^0$  et la variation de l'entropie  $\Delta S^0$  est bien connue grâce à l'équation :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.6)$$

En combinant les trois équations, nous pouvons trouver la réaction de Van't Hoff :

$$\ln(P_{H_2}) = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.7)$$

D'après la figure 1.5, nous constatons que  $\ln(P_{H_2})$  et  $\frac{1}{T}$  ont une relation strictement linéaire dans une certaine plage de température. Ainsi, l'entropie  $\Delta S^0$  et l'enthalpie  $\Delta H^0$  de la réaction d'hydruration peuvent être déterminées à partir du graphique de Van't Hoff en traçant le logarithme de la pression du plateau en fonction de l'inverse de la température pour différentes températures. L'enthalpie et l'entropie peuvent donc être obtenues par régression linéaire en utilisant la pente et l'intersection de la droite traçant  $\ln(P_{H_2})$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  respectivement [42,59,60].

$$\text{Pente} = \frac{\Delta H^0}{T} \text{ et } L'intercept = \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.8)$$

Nous notons que l'enthalpie  $\Delta H$  pendant la formation de l'hydrure (transition de x à y) est un paramètre qui détermine la stabilité des liaisons hydrure métallique, c'est-à-dire qu'il mesure la force de la liaison métal-hydrogène. Il détermine ainsi la quantité de chaleur qui est libérée lors de l'absorption d'hydrogène et par conséquent à fournir en cas de désorption. Quant au changement d'entropie  $\Delta S$  avec la formation d'hydrure, il est principalement dû à la perte de l'entropie standard de l'hydrogène gazeux. Sachant que l'entropie standard de l'hydrogène gazeux est  $S_0 = 130 \text{ J K}^{-1}$

$\text{mol}^{-1}$  à 100 kPa alors, en première approximation, le changement d'entropie pourrait être considéré comme constant quel que soit le matériau absorbant ( $\Delta S = -130 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ H}_2$ ).

En outre, la variation d'entropie libre et la variation d'enthalpie libre sont négatives car le processus d'hydruration est exothermique alors que le processus de déshydruration est endothermique.

### 1.3.4 Principales familles des hydrures métalliques

Il existe diverses familles d'hydrures métalliques qui ont été étudiées dans la littérature.

Les composés intermétalliques représentent une des familles de stockage de l'hydrogène les plus connues. Ils sont caractérisés par des compositions stœchiométriques et un ordre cristallin bien défini. Ils sont généralement classés comme des systèmes AB, AB<sub>2</sub> ou AB<sub>5</sub>... où A est un élément fortement hydrurant alors que B est un élément qui a des propriétés d'hydruration plus faibles [61,62]. Les composés intermétalliques AB<sub>5</sub> ont une polyvalence extraordinaire car divers éléments différents peuvent être substitués dans les sites du réseau A et B [63]. Ces alliages ont des densités volumétriques d'hydrogène élevées et une bonne capacité de cyclage [64]. Cependant, leur capacité de stockage gravimétrique est faible, ce qui n'est pas adapté au stockage d'hydrogène dans les applications automobiles. L'alliage le plus classique et le plus connu de classe AB<sub>5</sub> est le LaNi<sub>5</sub> [65,66]. La capacité réversible de 1,28% massique peut être obtenue avec ce composé, la quantité nominale étant d'environ 0,7 à 1% massique [67,68]. Actuellement, ce type d'alliage de stockage d'hydrogène est principalement utilisé pour les batteries Ni-MH. La famille des composés intermétalliques AB<sub>2</sub> représente également un groupe vaste et polyvalent qui est surtout caractérisé par des propriétés favorables à proximité de la température ambiante. Les capacités maximales sont généralement de l'ordre de 1,5 à 2% massique [67,69]. Quant aux alliages intermétalliques AB, les alliages à base de TiFe sont les plus connus dans cette catégorie. Ils ont tendance à avoir deux plateaux, dont un plateau supérieur instable et une hystérésis assez importante [67,68]. Par rapport aux composés AB<sub>5</sub> et AB<sub>2</sub>, les alliages intermétalliques AB ont de bonnes capacités de stockage réversibles. Reilly et. al sont les premiers qui ont rapporté que l'alliage TiFe peut absorber l'hydrogène à température ambiante et sous une faible pression d'hydrogène. Cela fait de l'alliage TiFe un matériau potentiel pour le stockage d'hydrogène à l'état solide. Cependant, il existe deux problèmes principaux qui limitent l'application pratique de l'alliage TiFe : le premier est sa mauvaise cinétique de première hydrogénation qui nécessite une température et une pression élevées. La première hydrogénation de l'alliage TiFe ne pouvait être obtenue que par exposition à

une température élevée (673 K) et une pression élevée (6 ~ 7 MPa) [11]. L'autre problème est la sensibilité à l'air. En effet, des films d'oxyde se forment facilement sur les alliages à base de TiFe ce qui affecte sérieusement la vitesse d'hydrogénation et la capacité réversible de l'alliage TiFe.

Les matériaux à structure cubique centrée (BCC) ont été également étudiés pour le stockage de l'hydrogène et ont été considérés comme des structures privilégiées pour ce stockage par rapport aux matériaux de structure cubique à faces centrées (FCC) ou hexagonal compact (HC) car elles ont plus de sites interstitiels dans leur réseau [72,73]. En plus, la structure BCC présente une bonne diffusivité de l'hydrogène [74]. Cependant, ces alliages sont souvent caractérisés par la présence de deux plateaux dans leur courbe PCT [42] : un premier plateau correspondant à la formation du monohydrure et un second correspondant à la formation du dihydrure. Le plateau de la phase monohydrure se situe habituellement à une pression bien inférieure à un bar ce qui rend la désorption dans la plupart des cas pratiquement impossible. Le plateau de dihydrure se positionne à une pression beaucoup plus élevée et cette phase pourrait être désorbée sous quelques bars de pression d'hydrogène. Ainsi la présence de ces deux plateaux représente un inconvénient en ce qui concerne les propriétés de réversibilité de stockage pour ces alliages. A titre d'exemple, les alliages d'hydrures métalliques TiVCr (BCC) sont des alliages de stockage de l'hydrogène bien connus. Ils ont une capacité d'absorption de l'ordre de 3.7% massique et une capacité réversible d'environ 2.4% massique [76-78]. En outre, la surface de cet alliage est généralement recouverte d'une couche d'oxyde ce qui rend la première hydrogénation (aussi appelée activation) de ces alliages difficile.

Une autre classe de matériaux de stockage qui s'est répandue ces dernières années est la classe des hydrures métalliques légers. En effet, le stockage léger d'hydrogène est un domaine de recherche intéressant pour l'énergie durable. Les hydrures métalliques sont considérés comme de potentiels candidats qui présentent d'excellentes propriétés pour un système de stockage d'hydrogène sûr, efficace et réversible [79]. Ces derniers sont à base de métaux légers tel que le lithium Li, le béryllium Be, le sodium Na, le magnésium Mg et le titane Ti [35]. Ces hydrures présentent de nombreux avantages à savoir : leur légèreté, leur abondance naturelle, leur résistance à la chaleur, leur réversibilité et leur recyclabilité [80,82]. Ils ont également une bonne capacité de stockage d'hydrogène et sont plus adaptés aux applications automobiles. Ils ont le potentiel de répondre aux attentes du DOE pour les applications stationnaires, mobiles et de transport [83,84]. Les hydrures

métalliques sont également caractérisés par le nombre d'atomes d'hydrogène par atome métallique, qui est dans de nombreux cas de l'ordre de  $H/M=2$  ( $MgH_2$  ou  $TiH_2...$ ).

A titre d'exemple, les matériaux à base de magnésium sont intéressants pour le stockage de l'hydrogène à l'état solide et sont particulièrement destinés aux applications de stockage d'hydrogène embarqué en raison de leur légèreté, de leurs capacités de stockage gravimétrique et volumétrique élevées. En effet, ils peuvent absorber jusqu'à 7,6% massique d'hydrogène sous forme d'hydruure de magnésium  $MgH_2$  [85]. Ils sont également caractérisés par leur hydruures réversibles et recyclables [87,88]. Cependant, ces alliages comme une grande majorité des alliages d'hydruures métalliques légers sont caractérisés par une cinétique d'absorption lente, une température de désorption défavorable ainsi qu'une forte réactivité vis-à-vis de l'air et de l'oxygène [89].

Parmi les nombreux autres métaux connus, les alliages BCC à base de titane ont reçu une attention particulière ces dernières décennies, comme étant des candidats excellents pour le stockage d'hydrogène dans les applications stationnaires, où la capacité gravimétrique est généralement moins importante que dans les applications mobiles [90]. Le titane ( $Ti$  4.5 g/cm<sup>3</sup>) a une faible densité qui répond aux exigences de base en matière de légèreté et de résistance [91]. Les alliages de titane possèdent une combinaison unique de haute résistance, faible densité et bonne résistance à la corrosion, ce qui les rend très attrayants pour de nombreuses applications structurelles. A titre d'exemple, les alliages à base de  $Ti-Al$  font l'objet de beaucoup d'attention dans les travaux récents en raison de leur légèreté et solidité. Le titane pur est considéré comme un élément ayant une forte affinité pour l'hydrogène. Le titane peut absorber jusqu'à 4 % massique (densité volumétrique : 148 kg / m<sup>3</sup>) sous la forme d'hydruure de titane  $TiH_2$ . Cependant, l'hydruure métallique ne peut désorber l'hydrogène qu'à température élevée sous pression atmosphérique en raison de l'enthalpie négative de formation de  $TiH_2$  (-131 kJ / mole  $H_2$ ) [90,96,97]. L'utilisation de matériaux à base de titane dans les systèmes de stockage d'hydrogène métallique est également limitée en raison d'une lente cinétique d'absorption et de désorption et de l'existence d'une barrière de surface qui complique la procédure d'activation initiale [98]. En effet, les couches d'oxyde agissent comme des barrières de surface qui bloquent le transport de l'hydrogène. Les mécanismes initiaux d'absorption d'hydrogène dépendent fortement de la qualité de surface ; le taux d'absorption d'hydrogène peut être réduit par une combinaison d'oxydes et d'hydroxydes sur la surface métallique, agissant comme



une barrière de diffusion [99]. En outre, il est admis que l'oxydation et la ségrégation du titane sont les principaux facteurs liés à la perte de capacité lors des cycles de décharge et de charge [100].

Il existe donc des défis considérables pour contrôler la température de sorption (absorption/désorption) de l'hydrogène, améliorer sa cinétique d'absorption et répondre aux différents paramètres de fonctionnement pour rendre les hydrures métalliques légers plus attractifs comme matériaux de stockage de l'hydrogène. La déformation mécanique est considérée comme une solution qui permet l'amélioration de la cinétique d'absorption d l'hydrogène. Par conséquent, les techniques de déformation mécanique ont été appliquées sur différents matériaux métalliques.

Dans cette étude, la déformation mécanique a été appliquée au titane commercial Ti50A dans le but d'analyser l'effet de la déformation sur la cinétique d'absorption (et plus particulièrement la première activation) de l'hydrogène et étudier les hydrures formés. Le choix du titane Ti50A en particulier sera expliqué dans le chapitre 2.

#### **1.4 Effet de la déformation mécanique sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène**

Comme il a été détaillé précédemment, le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrure métallique léger est considéré comme un des moyens de stockage de l'hydrogène les plus efficaces pour l'utilisation des piles à combustibles et ainsi l'établissement d'une économie durable basée sur l'hydrogène. Cependant, malgré le potentiel incontestable de ce système de stockage, il présente un certain nombre d'inconvénients non négligeables qu'il faudra contourner pour la commercialisation efficace des systèmes de stockage à base d'hydrures métalliques légers pour les applications pratiques. La mauvaise cinétique de sorption de l'hydrogène dans ces alliages représente un des inconvénients les plus pesants. En effet, la cinétique d'absorption et de désorption de l'hydrogène dans les matériaux est d'une importance capitale. Ainsi, de nouvelles approches et techniques doivent être adoptées afin de contourner ce problème et améliorer la cinétique de sorption de l'hydrogène dans les métaux légers. Il est à noter que la cinétique de la réaction de sorption de l'hydrogène dans un matériau donné dépend de plusieurs paramètres tels que les conditions d'activation, les défauts structuraux, la cristallinité et la présence d'éléments ou de phases catalytiques. En outre, il a été démontré que les matériaux nanostructurés permettent l'amélioration de la cinétique d'absorption de l'hydrogène comparés aux matériaux micrométriques [111]. Les différentes approches et méthodes utilisées pour l'amélioration de la

cinétique d'absorption des métaux à base de titane sont brièvement décrites dans les sections suivantes.

#### **1.4.1 Broyage mécanique**

Au cours des dernières années, de nombreuses études ont été réalisées dans le but d'améliorer la lente cinétique de sorption des différents matériaux et particulièrement des alliages à base de titane. Une méthode de synthèse d'hydrures métalliques assez efficace consiste à utiliser le broyage mécanique pour améliorer les propriétés de la première hydrogénation en produisant des matériaux nanostructurés. En effet, il est bien connu que la présence de défauts et de nanocristallites pourrait améliorer la cinétique de la réaction d'hydrogénation et réduire le temps d'incubation. La technique de broyage mécanique est un moyen rapide et efficace de créer des surfaces propres, réduire la taille des cristallites à l'échelle nanométrique et induire des défauts dans les matériaux [85,101]. Ainsi, une cinétique beaucoup plus rapide est obtenue grâce à la création de courtes longueurs de diffusion pour l'hydrogène [102-108]. Cette amélioration de cinétique est attribuée à une densité élevée de défauts qui agissent comme des sites de nucléation pour la phase hydrure et par une densité de joints de grains qui facilitent la diffusion de l'hydrogène vers la matrice. L'augmentation de la surface spécifique par broyage joue également un rôle important. Dans différentes études, il a été montré que la réduction de la taille des cristallites est probablement le facteur dominant de cette cinétique améliorée [103, 109,110]

Emami et al. [111] ont étudié l'absorption de l'hydrogène de l'alliage TiFe avant et après broyage mécanique. Dans leur étude, une poudre de TiFe de différentes granulométries allant de 50 à 150  $\mu\text{m}$  a été significativement broyée à des tailles de particules dans la gamme de 100 nm à 5  $\mu\text{m}$  et une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 11 nm. Ces échantillons broyés ont pu absorber jusqu'à 1.5 % massique sans aucun processus d'activation supplémentaire. En plus, ces performances de stockage de l'hydrogène ont été conservées même après une exposition de l'échantillon broyé à l'air pendant 1 mois, ce qui prouve sa résistance à l'oxydation. Ceci a été expliqué par la création de joints de nano-grains qui ne permettent pas la pénétration des molécules d'oxygène suite au broyage mécanique. En outre, ils ont prouvé l'existence d'une relation étroite entre le taux d'absorption de l'échantillon TiFe et sa taille de grains. En effet, ils ont montré que l'échantillon avec des granulométries micrométriques n'a pas absorbé d'hydrogène, l'échantillon avec des granulométries allant du submicromètre au micromètre a partiellement été hydrogéné et



l'échantillon broyé avec des tailles de grains nanométriques a complètement absorbé l'hydrogène. Ainsi, ils ont conclu que plus la granulométrie de l'échantillon est faible, plus l'activation est facile et plus la pression d'hydrogène requise pour l'activation est basse. En outre, Lv et al. [112] ont également étudié les propriétés d'hydrogénation de l'alliage TiFe + 4%Zr. Ils ont montré que le broyage mécanique à haute énergie permet l'amélioration de la cinétique de la première hydrogénation par rapport aux échantillons non broyés. En effet, la taille des particules et des cristallites des échantillons traités a été considérablement réduite après environ 15 minutes de broyage mécanique. Ils ont relié l'amélioration de la cinétique à la réduction de la taille des cristallites et la formation de nouveaux joints de grains. L'effet du broyage mécanique sur des alliages  $TiCr_x$  à différentes compositions  $x$  a été examiné par Amira et al. [113]. Une amélioration des propriétés de sorption de l'hydrogène des échantillons broyés mécaniquement a été rapportée.

Les auteurs ont expliqué cette amélioration par la formation de structures nanocristallines, ce qui indique le rôle important que joue la diffusion intragranulaire dans le processus de sorption de l'hydrogène. En outre, Khajavi et al. [114] ont étudié la première hydrogénation de l'alliage  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xCr$ . Ils ont noté une meilleure cinétique d'absorption de l'hydrogène pour cet alliage après un broyage mécanique de 5 minutes. Ils ont également rapporté qu'une exposition de l'alliage à l'air pendant une période de 10 jours ont rendu l'absorption de l'hydrogène impossible. Cependant, un broyage mécanique a rendu l'hydrogénation possible du nouveau. En fait, lors du broyage, des surfaces fraîches et hautement réactives sont créées ce qui favorisent la formation des hydrures en surface. Cela provoque la fragilisation du métal par l'hydrogène, et résulte en un chemin de diffusion plus court pour l'absorption d'hydrogène.

Cependant, la méthode de broyage mécanique présente quelques inconvénients. En effet, la production à grande échelle de matériaux à l'aide de la technique du broyage mécanique est très compliquée. Cette méthode de synthèse des matériaux de stockage nécessite beaucoup de temps. En plus, elle est très couteuse. En outre, il existe des risques de contamination des matériaux par l'oxygène et d'autres éléments qui peuvent être impliquées dans le processus du broyage mécanique. A cet effet, les techniques de déformation mécanique basée sur la déformation plastique sévère telles que la torsion à haute pression (HPT), la compression angulaire à canal égal (ECAP), ou le laminage à froid ont été adoptées pour le traitement des matériaux de stockage

d'hydrogène. En effet, ces techniques sont beaucoup plus faciles à mettre en œuvre à l'échelle industrielle et ont montré d'intéressantes propriétés en termes de stockage d'hydrogène.

#### **1.4.2 Techniques de déformation mécanique**

Les techniques de déformation plastique décrivent un ensemble de techniques et méthode de déformation des matériaux qui impliquent l'utilisation d'une déformation plastique extrême pour le traitement des métaux en imposant différents types de déformation élevée sur le matériau en question. Les techniques dites de déformation plastique sévère (SPD) sont particulièrement intéressantes. Elles ont été au centre de l'attention au cours des dernières décennies en raison de leurs capacités exceptionnelles de durcissement, d'amélioration des propriétés mécaniques et de changement microstructural. Comparées à d'autres méthodes de mécanismes de durcissement comme le durcissement par précipitation ou le durcissement en solution solide, les techniques SPD donnent une meilleure performance en utilisant les mécanismes d'affinement des grains tout en conservant une bonne ductilité [115,116]. Ces différentes caractéristiques ont inspiré les scientifiques et chercheurs à adopter les techniques SPD pour le traitement des métaux et alliages afin d'améliorer les propriétés mécaniques et développer des microstructures particulières. Ces dernières constituent en effet une alternative efficace à diverses autres méthodes classiques comme le broyage mécanique. L'affinement des grains a été exploité dans le passé comme le moyen direct d'améliorer les propriétés mécaniques des alliages de titane [117,118], ce qui conduit à une amélioration notable de diverses propriétés telles que la dureté, la résistance à l'usure et une moindre température de déformation superplastique [119]. Dans cette section, nous nous concentrons sur l'effet de la déformation mécanique sur les propriétés de stockage de l'hydrogène des hydrures métalliques.

Il a été démontré que les techniques SPD peuvent produire des matériaux nanostructurés avec la création des défauts et l'augmentation de la densité des joints de grains pour une variété d'alliages. Ceci est considéré comme un des effets les plus importants de ces techniques. En effet, ce changement microstructural peut conduire à des propriétés physiques et chimiques améliorées sur ces matériaux, et particulièrement sur le stockage de l'hydrogène. A titre d'exemple, les défauts créés peuvent agir comme des points de nucléation pour l'hydruration tandis que les joints de grains peuvent agir comme des voies de diffusion rapides pour l'hydrogène absorbé [102-108]. Parmi les procédés de déformation plastique sévère existants, les méthodes les plus couramment utilisées

pour la production des matériaux nanostructurés sont la torsion à haute pression (HPT), la compression angulaire à canal égal (ECAP) et le laminage à froid selon le taux de réduction appliqué.

La torsion à haute pression est une technique simple et rapide qui pourrait facilement produire des grains de petite taille. En HPT, l'échantillon est généralement situé entre un piston et une enclume et soumis à une contrainte de torsion sous une pression hydrostatique élevée. Hruska et al. [120] ont étudié l'hydrogénation du titane pur. Dans leurs études, deux échantillons ont été examinés : des échantillons de titane recuits présentant des gros grains (CG) et des échantillons de titane à grains ultrafins (UFG). Cette structure de titane a été préparée par la technique de torsion à haute pression sous une pression de 6 GPa en utilisant 5 révolutions (rotation de torsion effectuée par le piston inférieur sur le piston supérieur maintenu fixe). Une taille moyenne de grain de l'ordre de 150 nm a été rapportée pour ces échantillons déformés à partir d'un échantillon de Ti à gros grains. Ils ont montré qu'à la température de 150°C et à la pression de 103 bars, les échantillons CG ont été partiellement hydrogénés. En effet, seule une couche superficielle a été transformée en hydrure de titane tandis que la majeure partie de l'échantillon a conservé sa phase titane-alpha. En revanche, ils ont montré que les échantillons UFG traités par HPT ont été complètement transformés en hydrure de titane. Ceci confirme l'efficacité du traitement HPT sur le stockage de l'hydrogène. La structure UFG générée par cette déformation a facilité la diffusion de l'hydrogène et a remarquablement amélioré son absorption dans le titane pur. Quant à la méthode de compression angulaire à canal égal (ECAP), c'est une technique basée sur l'extrusion d'un échantillon à travers un canal à l'aide d'un piston [121]. La déformation dans ce processus est un simple cisaillement appliqué à la section transversale du canal. Cette technique a été largement étudiée sur les alliages de magnésium en particulier. A titre d'exemple, les propriétés de sorption de l'hydrogène de l'alliage de magnésium commercial ZK60 traité par ECAP ont été étudiées [122]. Les auteurs rapportent un affinement de la taille des grains de 2600 nm jusqu'à 250 nm après la déformation par ECAP en seulement quatre passes. En outre, l'échantillon déformé a atteint 75% de la capacité de stockage totale de l'hydrogène en une heure. D'autre part, cet échantillon a montré une excellente cinétique de désorption de l'hydrogène de quelques minutes environ.

En ce qui concerne le processus du laminage, il est l'un des moyens de fabrication des matériaux par déformation plastique les plus couramment utilisés. En effet, c'est une technique simple, rapide,

facile à utiliser et adaptée à la production à grande échelle des applications industrielles. Le laminage consiste à introduire une pièce métallique entre deux rouleaux d'un laminoir en y appliquant des contraintes de compression. Le taux de la déformation appliqué aux matériaux est variable et détermine ses propriétés finales. Le processus du laminage peut être classé en deux catégories selon la température utilisée :

- le laminage à chaud : si la température du processus est supérieure à la température de recristallisation du matériau traité,
- le laminage à froid : si la température du processus est inférieure à la température de recristallisation du matériau traité. Généralement, la température du processus utilisée dans ce cas est la température ambiante.

Le principe du processus du laminage à froid est schématiquement illustré dans la figure 1.6.

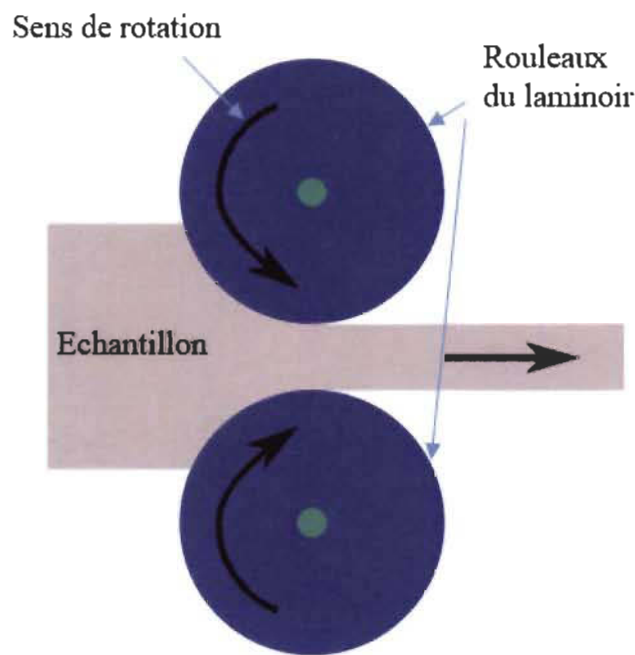


Figure 1.6 Schéma du processus de laminage à froid [140]

L'échantillon, généralement sous forme d'une plaque, est introduit entre les deux rouleaux contrarotatifs du laminoir. Une pression de compression continue est appliquée sur l'échantillon lors de son passage entre les deux cylindres. Une réduction d'épaisseur initiale du matériau est ainsi obtenue par écrasement de l'échantillon entre les deux rouleaux du laminoir. Deux principaux

paramètres sont à préciser lors du laminage à froid, à savoir la vitesse du laminage (vitesse de rotation des rouleaux) et le taux de réduction (réduction de l'épaisseur du matériau).

Dans cette partie, nous rapportons quelques cas spécifiques de la littérature concernant l'effet du laminage à froid sur les propriétés de sorption de l'hydrogène des alliages à base de titane de différentes structures cristallines et de différents hydrures formés. Une des premières études effectuées dans ce contexte a été réalisée par Zhang et al. [123]. En effet, l'effet du laminage à froid sur les propriétés d'absorption de l'alliage Ti-22Al-27Nb (en pourcentage atomique) a été examiné. Ils ont trouvé que la première absorption de l'hydrogène des échantillons laminés à froid jusqu'au taux de réduction de 10.5% est beaucoup plus rapide que les échantillons non déformés. Une amélioration des propriétés de désorption pour ce même échantillon a été également remarquée. Edalati et al. [124] ont étudié l'effet de laminage sur les performances de stockage de l'hydrogène de l'alliage TiFe à température ambiante. Ils ont montré une amélioration du taux de l'hydrogène absorbé de 0.3 wt% à 1.7 wt% pour l'échantillon déformé après 4 cycles d'hydrogénation. Les auteurs ont indiqué que la formation des joints de sous grains et des grains ainsi que les fissures est la principale raison de l'activation. Vega et al [125] ont également examiné l'activation de TiFe laminé à froid. Ils ont trouvé que les échantillons déformés par laminage après 20 passes montrent une cinétique rapide d'absorption de l'hydrogène à température ambiante sans aucun processus d'activation thermique préalable. Une capacité de stockage d'hydrogène de 1.4 % massique en quatre heures environ a été notée pour l'échantillon laminé. Manna et al [126] ont également comparé l'effet du broyage mécanique et du laminage à froid sur les performances de stockage de l'hydrogène pour l'alliage TiFe +4%Zr. Ils ont montré que les deux procédés mécaniques permettent l'activation de cet alliage malgré son exposition à l'air. Cependant, les auteurs ont noté une diminution de capacité de stockage de l'hydrogène de 50% après le broyage mécanique, contre une diminution d'environ 10% seulement pour les échantillons laminés à froid, ce qui prouve l'efficacité de cette technique pour l'activation des matériaux de stockage de l'hydrogène. Patselov et al. [127] ont examiné les propriétés d'absorption de l'alliage Ti-Al-Nb laminé à froid. Une amélioration de la capacité d'absorption de l'hydrogène de cet alliage après déformation par laminage à froid a été rapportée. Les auteurs ont montré qu'un taux de réduction de l'ordre de 28% a permis l'augmentation de la capacité d'absorption de l'hydrogène de 25% par rapport à l'alliage non déformé de la même composition. La microstructure de cet alliage a été caractérisée par la présence de nombreuses dislocations enchevêtrées. Ils ont conclu que ces

caractéristiques jouent probablement un rôle primordial dans l'amélioration des performances de stockage de l'hydrogène. Les propriétés de sorption de l'hydrogène de l'alliage Ti-40Nb ont été également examinées par Araujo et al. [128], l'alliage non déformé présente une capacité de stockage de l'hydrogène de 1.65% massique après 2 heures à la température de 300°C. L'alliage a été laminé jusqu'à 40 passes et 80 passes. L'échantillon déformé avec 40 passes a absorbé 1.75% massique en 2 heures également à température ambiante sans aucun processus d'activation thermique. En plus, la cinétique d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé avec 80 passes a été nettement améliorée. En effet, il a absorbé 1.95% massique en seulement 15 minutes à température ambiante. La même amélioration des performances de stockage a été remarquée pour la désorption de l'hydrogène. En fait, l'échantillon non déformé ainsi que celui laminé avec 40 passes désorbent l'hydrogène à une température de 270°C. Quant à l'échantillon laminé avec 80 passes, la température de désorption diminue pour atteindre 220°C. Amira et al. [113] ont comparé l'effet du laminage à froid et du broyage mécanique sur les propriétés de sorption du système TiCr. Ils ont montré que les deux techniques utilisées ne conduisent pas à la formation de la même structure cristalline de l'alliage après traitement mécanique. Cependant, l'échantillon TiCr broyé mécaniquement et celui laminé à froid ont montré un comportement similaire en absorption et désorption de l'hydrogène malgré la différence de la structure cristalline. Ceci prouve que le processus du laminage à froid est aussi efficace que le broyage mécanique pour la synthèse des matériaux de stockage de l'hydrogène.

La majorité des résultats de la littérature prouvent que les techniques de déformation mécanique et précisément le processus du laminage à froid sont efficaces pour l'amélioration des performances des matériaux de stockage de l'hydrogène que ce soit en termes de capacité de stockage ou de cinétique d'absorption/désorption. Cette amélioration de la cinétique de sorption de l'hydrogène est généralement attribuée à la formation des matériaux nanocristallins, la formation des joints de grains ainsi qu'à la présence des dislocations et des différents défauts cristallins. Des recherches supplémentaires sont encore nécessaires pour avoir une meilleure compréhension et élucider l'effet direct de ces diverses techniques sur la synthèse et la préparation des hydrures métalliques. D'où cette recherche qui se focalise sur l'étude de l'effet de la déformation mécanique induite par le laminage à froid sur les propriétés de l'absorption de l'hydrogène par le titane commercial pur Ti50A.

## 1.5 Modèles de la cinétique d'absorption de l'hydrogène

La mise en pratique d'un système efficace de stockage de l'hydrogène dépend fortement de ses paramètres cinétiques c'est-à-dire la vitesse et le temps nécessaire pour une absorption ou une désorption complète. Par conséquent, la compréhension du mécanisme d'hydrogénation ainsi que l'identification de l'étape ou le mécanisme limitant la vitesse de la réaction de sorption est d'une grande importance. En effet, ceci permettra d'élucider les diverses étapes de la réaction et d'améliorer donc les propriétés cinétiques.

Comme détaillé précédemment dans ce chapitre, le mécanisme d'absorption de l'hydrogène dans un alliage et la formation de l'hydrure est un processus qui peut être résumé en cinq étapes différentes [24,48,50-54]. La vitesse de la réaction de sorption de l'hydrogène dépend donc de plusieurs paramètres. Par conséquent, différents modèles ont été utilisés pour déterminer la cinétique d'absorption de l'hydrogène. Ces modèles sont basés sur le taux d'avancement de la réaction de sorption de l'hydrogène. Ce taux d'avancement, généralement noté  $\alpha$ , est donné par la quantité d'hydrogène absorbée ( $H_{abs}$ ) dans l'échantillon divisée par la capacité d'absorption maximale ( $H_{max}$ ) de l'échantillon à un instant  $t$  ( $\alpha = \% H_{abs} / \% H_{max}$ ).

En général, la cinétique de la réaction solide-gaz peut être exprimée comme suit [129,130] :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1.9)$$

Où  $\alpha$  est le taux d'avancement de la réaction,  $t$  est le temps de la réaction,  $k$  est la constante cinétique de la vitesse de la réaction,  $f(\alpha)$  est une fonction caractéristique du mécanisme de la réaction.  $g(\alpha)$  représente l'intégrale de  $f(\alpha)$  qui est exprimée par [131-136] :

$$g(\alpha) = \int \left( \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right) = kt \quad (1.10)$$

Selon la littérature,  $g(\alpha)$  peut suivre différents modèles de cinétique qui illustrent différents mécanismes de réactions et qui sont présentées par différentes équations analytiques. Les modèles de cinétique les plus répandus et les plus utilisés pour l'étude des réactions d'hydrogénation des métaux et la formation des hydrures métalliques sont décrits dans ce qui suit.

Un des premiers modèles décrivant la réaction d'absorption de l'hydrogène dans la littérature est le modèle de nucléation et de croissance de Johnson–Mehl–Avrami (JMA). Ce modèle signifie que

la nucléation et la croissance de la nouvelle phase hydrure formée commencent aléatoirement dans le volume et la surface de la première phase métallique [137]. L'étape limitative de la vitesse dans ce cas est la vitesse de l'interface de croissance métal/hydrure qui demeure constante tout au long du processus d'absorption de l'hydrogène. La figure suivante illustre une image schématique de la croissance de la nouvelle phase hydrure dans la phase métallique initiale selon le modèle JMA.

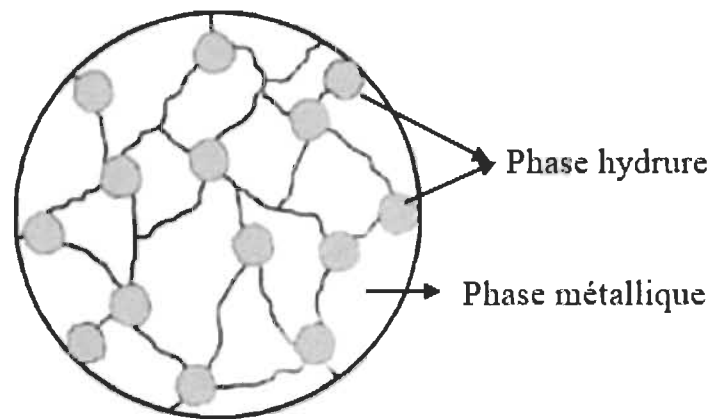


Figure 1.7 Image représentative de la croissance de la phase hydrure selon le modèle JMA [141]

Le modèle JMA est décrit analytiquement par l'équation suivante :

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt \quad (1.11)$$

Où  $k$  représente la constante cinétique de la vitesse de la réaction d'absorption,  $n$  représente la dimensionnalité de la croissance de la nouvelle phase hydrure qui peut être soit bidimensionnelle ( $n=2$ ), soit tridimensionnelle ( $n=3$ ),  $t$  est le temps de la réaction et  $\alpha$  est le taux d'avancement de la réaction.

Le deuxième modèle de cinétique étudié dans la littérature est le modèle du volume contractant (CV) [138]. Contrairement au modèle JMA, ce modèle indique que la nucléation de la nouvelle phase hydrure commence bien à la surface de la particule métallique de la première phase. Cette nucléation se produit généralement en couche fine autour de la particule. Ensuite, la croissance de la nouvelle phase hydrure se poursuit de la surface vers le volume de la particule. Ce modèle est également caractérisé par une vitesse constante de l'interface de croissance métal/hydrure durant le processus d'hydrogénation. La figure suivante illustre une image schématique et présentative de la croissance de la nouvelle phase hydrure dans la phase métallique initiale selon le modèle CV.



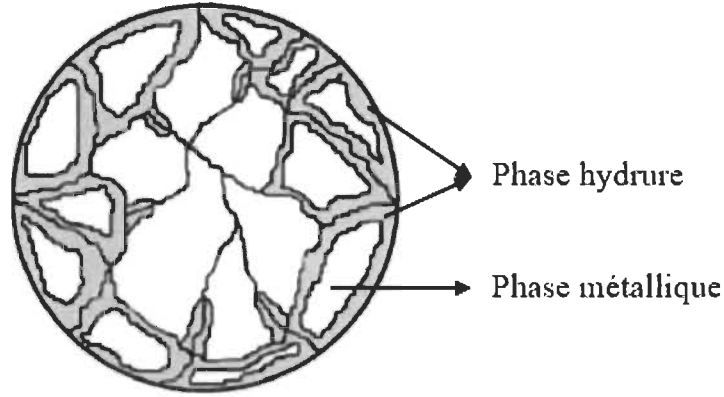


Figure 1.8 Image représentative de la croissance de la phase hydrure selon le modèle CV [141]

Le modèle CV est analytiquement décrit par l'équation suivante :

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = kt \quad (1.12)$$

Où  $k$  représente la constante cinétique de la vitesse de la réaction d'absorption,  $n$  représente la dimensionnalité de la croissance de la nouvelle phase hydrure qui peut être soit bidimensionnelle ( $n=2$ ), soit tridimensionnelle ( $n=3$ ).

Le troisième modèle de cinétique est celui de Ginstling-Brounshtein bidimensionnelle (GB2D) [142, 143]. Ce modèle suggère que l'étape de la limitation de la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène n'est rien d'autre que la diffusion de l'hydrogène à travers la nouvelle phase hydrure formée. Dans ce cas, la vitesse de l'interface métal/hydrure diminue avec le temps. Comme son nom l'indique, ce modèle suppose une croissance bidimensionnelle de la nouvelle phase hydrure.

Le modèle GB2D est décrit par l'équation analytique suivante :

$$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = kt \quad (1.13)$$

Où  $k$  représente la constante cinétique de la vitesse de la réaction d'absorption.

Le dernier modèle listé dans cette revue est celui de Ginstling-Brounshtein tridimensionnelle (GB3D) [142]. Ce modèle rejoint les caractéristiques du modèle GB2D. En effet, l'étape limitante de la réaction d'absorption est toujours la diffusion à travers la nouvelle phase hydrure avec une vitesse d'interface métal/hydrure qui diminue avec le temps. Néanmoins, la différence se situe dans la dimensionnalité de la nouvelle phase hydrure qui est considérée comme tridimensionnelle dans ce cas.

Le modèle GB3D est décrit par l'équation analytique suivante :

$$1 - \left(\frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (1.14)$$

Où k représente la constante cinétique de la vitesse de la réaction d'absorption.

La démarche analytique à suivre afin de trouver le modèle qui correspond à une réaction d'absorption de l'hydrogène, consiste à tracer  $g(\alpha)$  en fonction du temps de la réaction  $t$  pour les différents modèles cinétiques listés (JMA, CV2D, CV3D, GB2D, GB3D). Des régressions linéaires seront ensuite tracées pour chaque courbe et les coefficients de régression correspondants seront également calculés pour chaque modèle testé. Le bon modèle est celui qui présente un meilleur ajustement linéaire aux courbes tracées, c'est-à-dire le modèle dont le coefficient de régression correspondant est au plus proche de 1. Dans le cas où les coefficients de régression sont assez proches, un graphique des valeurs résiduelles peut être tracé afin de trancher entre les différents modèles. Plus de précisions concernant la méthode de détermination du modèle cinétique de la réaction d'absorption de l'hydrogène seront détaillés dans le chapitre 5.

L'étude des modèles cinétiques décrivant les vitesses des différentes réactions d'absorption de l'hydrogène n'a pas été largement couvert dans la littérature. Il existe quelques travaux à ce sujet. Nous pouvons en citer quelques-uns : les travaux de Lv et al. [112] qui ont montré que la cinétique de la première hydrogénation des échantillons TiFe+4wt%Zr broyés mécaniquement correspondent au modèle Ginstling-Brounshtein tridimensionnelle (GB3D) indiquant une diminution de la vitesse d'interface métal/hydrure avec le temps. Ce modèle de cinétique a été également trouvé par Kumar et al. [144] pour l'hydrogénation de l'alliage  $V_4Cr_4Ti$ . Khajavi et al. [114] ont étudié la cinétique de la première hydrogénation de l'alliage  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xCr_1$  pour différentes compositions. Ils ont montré un changement du modèle de la cinétique en fonction de la composition  $x$  de leur alliage. En effet, pour  $x=0.2$ , l'alliage suit le modèle bidimensionnel du volume contractant CV2D et pour  $x=0.4$ , le modèle suivi est désormais le modèle bidimensionnel du Ginstling-Brounshtein GB2D. Les auteurs ont également étudié les cinétiques d'absorption du même alliage après broyage mécanique. Ils ont montré un changement du modèle de la cinétique au cours de la réaction d'hydrogénation. En effet, la cinétique d'absorption de l'échantillon broyé suit le modèle de la nucléation et croissance JMA du début de la réaction jusqu'à 0.6wt% pour ensuite passer au modèle GB jusqu'à la fin de l'absorption.

## 1.6 Contexte de la thèse

Cette revue de littérature montre l'intérêt apporté au sujet de stockage de l'hydrogène à travers les différentes recherches effectuées concernant de nombreux volets tel que les techniques de stockage, les matériaux appropriés et les méthodes adoptées pour l'amélioration des performances de stockage de l'hydrogène dans le but d'établir une économie durable d'hydrogène à long terme. Cependant, malgré l'utilisation en hausse ces dernières années des techniques de déformation mécanique et particulièrement le laminage à froid pour l'amélioration des performances de stockage de l'hydrogène des métaux légers, le niveau de compréhension de l'impact direct permettant l'amélioration des propriétés de sorption de l'hydrogène de ces métaux reste relativement faible. En outre, la recherche de nouveaux matériaux de stockage et la compréhension du mécanisme d'hydrogénation représentent toujours un défi scientifique. Le nombre des études et des groupes de recherche travaillant sur ce sujet restent limités comparant à d'autres thématiques de recherche dans la littérature. Néanmoins, les premiers résultats obtenus sont très encourageants. Ces techniques montrent un potentiel élevé et un résultat aussi efficace et dans certain cas meilleur que l'effet de broyage mécanique, très étudié dans la littérature, sur les matériaux de stockage de l'hydrogène. Des travaux supplémentaires sont encore nécessaires afin d'avoir une compréhension fondamentale de ces techniques sur la synthèse des hydrures métalliques. Dans ce contexte, se situe cette thèse de recherche qui a pour objectif l'étude de l'effet de laminage à froid sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène sur le titane Ti50A commercial pur. Deux principaux paramètres seront variés à savoir le taux de réduction et le laminage à froid. Ainsi, l'effet du taux de réduction et celui de la vitesse de laminage sur le comportement en hydrogénation des échantillons de titane commercial pur Ti50A seront étudiés. Tout d'abord, l'effet de ces deux paramètres sur la déformation mécanique du titane sera décrit. Ensuite, les échantillons laminés dans les différentes conditions seront hydrogénés et l'évolution de la cinétique d'absorption de l'hydrogène dans les différentes conditions de l'étude sera examiné. En outre, les échantillons de titane laminés après hydrogénations seront caractérisés à l'aide des techniques de caractérisation structurale et microstructurale. En plus, le mécanisme d'absorption de l'hydrogène par le titane sera analysé en étudiant les échantillons partiellement hydrogénés à différentes capacités d'absorption de l'hydrogène. Finalement, le modèle de cinétique d'absorption de l'hydrogène sera étudié et l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène sera identifié.

## CHAPITRE 2

### Techniques expérimentales et méthodes de caractérisation

---

#### 2.1 Introduction

Ce chapitre décrit les divers moyens expérimentaux et analytiques employés pour conduire ce travail de recherche. En première partie, nous présenterons le matériau sélectionné qui a fait l'objet de cette étude ainsi que les paramètres de la technique de déformation mécanique utilisée à savoir la procédure de laminage à froid. Nous décrirons également la méthode de chargement de l'hydrogène qui a été utilisée. Dans une deuxième partie, nous détaillerons le protocole de préparation des échantillons qui a été suivi avant d'effectuer les différentes caractérisations microstructurales. Les différentes techniques et méthodes de caractérisation utilisées pour effectuer cette étude seront également présentées.

#### 2.2 Titane commercial pur Ti50A

Nous notons que le titane représente l'un des éléments métalliques les plus abondants de l'univers. Il a une faible densité ( $4.54 \text{ g/cm}^3$ ) et présente d'excellentes résistances spécifiques, ce qui lui rend un des matériaux les plus utilisés dans l'industrie aéronautique à titre d'exemple [146]. Le titane présente deux phases d'équilibre  $\alpha$  et  $\beta$ . La phase  $\alpha$ -Ti est stable à basse température et a une structure hexagonale compacte (HC) de paramètres de mailles  $a = 0.295 \text{ nm}$  et  $c = 0.468 \text{ nm}$  (figure 2.1). Quant à la phase  $\beta$ -Ti, elle est stable à haute température et présente une structure cubique centrée (BCC) de paramètre de mailles  $a=0.332$  (figure 2.1). Nous précisons que la transition  $\alpha$ -Ti/ $\beta$ -Ti s'effectue à la température de transus  $\beta$  à  $882^\circ\text{C}$  dans le titane pur [145].

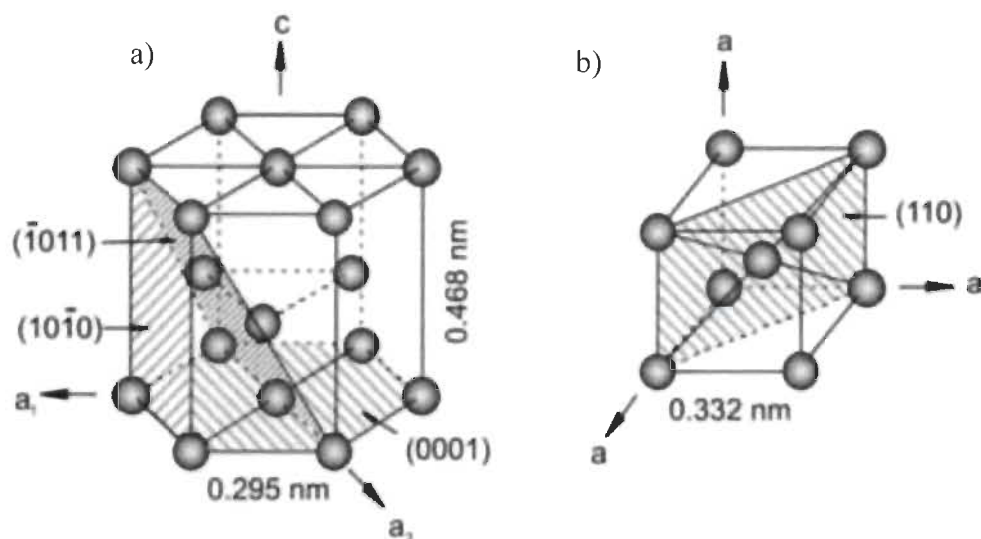


Figure 2.1 Représentation schématique des mailles élémentaires de la phase a)  $\alpha$ -Ti et b)  $\beta$ -Ti, les plans les plus denses sont également illustrés [145]

Dans notre étude, le titane commercial pur Ti50A a été sélectionné pour réaliser cette recherche en raison de la stabilité de son hydrure à température ambiante. Ce matériau est référencé EN 3.7035 par la norme européenne et Ti grade 2 par l'ASTM international (société américaine pour les essais des matériaux). Le Ti50A a été fourni par la société TIMETAL sous forme de plaques de 1,6 mm d'épaisseur. Les fiches techniques transmises par le fournisseur indiquent certaines étapes clés de l'élaboration du titane commercial Ti50A : les matières premières ont été initialement préparées en utilisant la technique standard de fusion à l'arc électrique. Ensuite, les lingots ont été forgés et laminés à chaud afin d'obtenir la forme finale souhaitée. Finalement, des traitements de recuit ont été effectués à des températures prédéterminées sous vide et refroidis à l'air dans le but d'assurer l'homogénéité de la plaque finale. Le titane Ti50A forme uniquement la phase  $\alpha$ -Ti à température ambiante.

La composition chimique du titane Ti50A telle que spécifiée par le fournisseur est donnée dans le tableau 2.1. Il est à noter que le pourcentage massique mentionné dans le tableau est le pourcentage maximum de chaque élément contenu dans le matériau.

Tableau 2.1: Composition chimique du titane commercial Ti50A

Elément	Oxygène	Azote	Carbone	Fer	Hydrogène	Eléments résiduels	Total éléments résiduels	Titane
% massique	0.08	0.008	0.005	0.14	0.015	0.1	0.4	Reste

Le titane de pureté commerciale Ti50A a été amplement utilisé dans un large éventail d'applications et dans de nombreux domaines comme l'industrie chimique, l'industrie aéronautique et spatiale, la marine et les biomatériaux grâce à ses caractéristiques mécaniques et chimiques attrayantes [146,147]. En effet, le titane commercial pur présente d'excellentes propriétés mécaniques que ce soit à température ambiante ou à température élevée. Le titane Ti50A est caractérisé par une bonne ductilité et formabilité ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Le tableau 2.2 présente les propriétés mécaniques du Ti50A recuit et à température ambiante [148].

Tableau 2.2 Propriétés mécaniques du titane commercial Ti50A [148]

Propriété	Limite d'élasticité 0.2% [MPa]	Résistance à la traction ultime (UTS) [MPa]	% Elongation 50mm	Dureté Brinell
Ti50A	310	379	25	215 HB

Le but de ces travaux de recherche est d'étudier l'effet de la déformation plastique sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène et de suivre le mécanisme d'hydrogénation mis en jeu. Pour ce faire, il est essentiel de sélectionner un matériau dont la phase hydrure est stable à température ambiante. D'où le choix du titane commercial Ti50A. En effet, l'hydrure de titane est très stable en raison de sa faible pression de plateau [149]. La figure 2.1 illustre les courbes pression-composition-température (PCT) du système Ti-H [150].

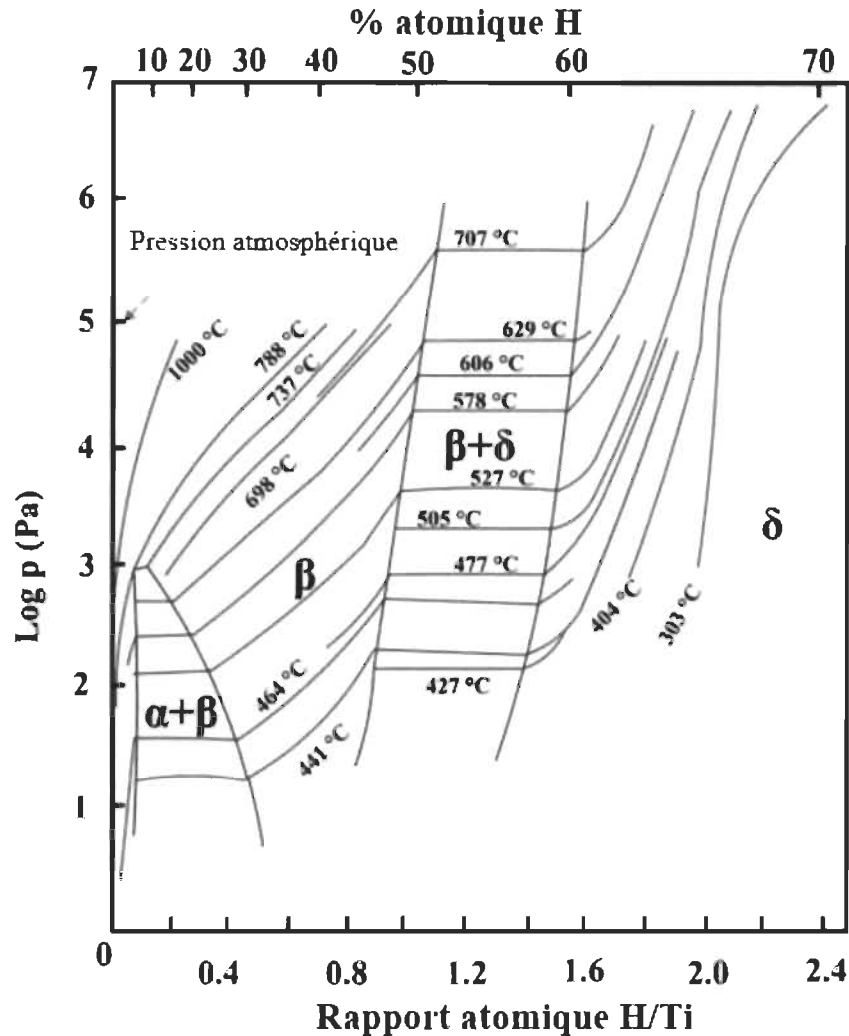


Figure 2.2 Les courbes pression-composition-température (PCT) du système Ti-H [150]

La pression d'équilibre de l'hydrogène est présentée en fonction de la teneur molaire en hydrogène à différentes températures. D'après la figure 2.1, le plateau de la phase hydrure se trouve à une pression inférieure à la pression atmosphérique de 1 bar pour des températures allant jusqu'à 629°C. Cela rend la déshydrogénation c'est-à-dire la désorption de l'hydrogène uniquement possible à très haute température, à partir de 700°C, et pratiquement impossible à température ambiante. En outre, les courbes PCT montrent qu'à la température de 441°C, la désorption complète de l'hydrogène nécessite une pression d'au moins  $10^{-4}$  bars, ce qui représente une forte limitation thermodynamique. Certes, ceci représente un inconvénient pour certaines applications industrielles employant le titane comme un matériau de stockage réversible de l'hydrogène. Par contre, cette propriété rend le titane bien adapté pour étudier l'effet de la déformation plastique et

analyser les propriétés et les mécanismes d'hydrogénation. Il serait en effet possible d'étudier la phase hydrure à température ambiante grâce à sa stabilité. Dès lors, le titane commercial pur Ti50A a été choisi comme un modèle pour cette étude. Il convient également de souligner que la capacité d'absorption de l'hydrogène pour ce matériau est relativement bonne comparée aux différents matériaux de stockage. En fait, le Ti50A peut stocker théoriquement jusqu'à 4% massique d'hydrogène (Capacité théorique maximale de stockage de l'hydrogène = Masse atomique de l'hydrogène  $H_2$  / Masse atomique de l'hydrure  $TiH_2$  formé = 4 % massique). Le protocole du laminage à froid appliqué au titane Ti50A est détaillé dans la section suivante.

### **2.3 Procédure de laminage à froid**

Comme il a été détaillé dans le chapitre précédant, des recherches récentes ont montré que la déformation plastique subite par les matériaux utilisés pour du stockage de l'hydrogène permet d'améliorer la cinétique de sorption de l'hydrogène [151,152]. Ceci est essentiellement dû aux grains ultrafins voire nanocristallins produits par ces techniques ainsi que les nombreux défauts structuraux générés lors de la déformation.

Nous rappelons que le laminage à froid est l'une des techniques de formage des matériaux les plus répandues industriellement. Il consiste à réduire l'épaisseur d'un matériau donné afin de l'uniformiser et stimuler les propriétés mécaniques qui en découlent. La déformation mécanique induite par le procédé de laminage à froid est réalisée par compression continue au passage entre deux rouleaux contrarotatifs appelés laminoirs, comme illustré dans la figure 1.6. Dans notre cas, le procédé est appelé laminage à froid de fait que la température du métal est inférieure à sa température de recristallisation.

Dans ce contexte, le titane commercial pur Ti50A a été traité par laminage à froid afin d'étudier la cinétique d'absorption de l'hydrogène et les propriétés d'hydrogénation ainsi que la transformation de phase titane → hydrure de titane.

Pour ce faire, des plaques de titane de l'ordre de 50 mm de longueur, 40 mm de largeur et 1.6 mm d'épaisseur ont été utilisées. Les échantillons ont été traités par laminage à froid symétrique en utilisant un laminoir conventionnel (Figure 2.4) avec une fréquence de rotation des rouleaux variable (diamètre des rouleaux = 60 mm).





Figure 2.3 Dispositif de laminage à froid

Les échantillons ont été soumis à plusieurs passes unidirectionnelles à différentes vitesses de laminage et jusqu'à atteindre les réductions d'épaisseurs souhaitées. Tout d'abord, la vitesse de rotation du moteur a été fixée à 750 tr/min et les échantillons ont été laminés à 30%, 60% et 85% de réduction d'épaisseurs finales. Ensuite, l'étude de l'influence de la vitesse de rotation du moteur a été réalisée : vitesses variant de 100 tr/min, 400 tr/min, 750 tr/min jusqu'à 1500 tr/min tout en gardant le taux de réduction fixe à 77%. Nous notons que le diamètre des rouleaux est de 60 mm et le facteur de réduction du laminoir est de l'ordre de 92.97. Les vitesses réelles de rotation des rouleaux pour chaque vitesse de laminage utilisée sont mentionnées dans le tableau suivant. :

Tableau 2.3 Vitesses de rotation des rouleaux du laminoir utilisé lors du laminage à froid

Vitesse de rotation du moteur [tr/min]	Vitesse de rotation des rouleaux [tr/min]
100	1.07
400	4.3
750	8.07
1500	16.13

Nous précisons que le laminage à froid a été effectué à l'air et à température ambiante. Le tableau 2.3 résume le protocole utilisé pour le laminage à froid.

Tableau 2.4 Protocole de laminage à froid de Ti50A

Paramètre fixe	Taux de réduction [%]	Epaisseur initiale [mm]	Epaisseur finale [mm]	Nombres de passes	Désignation
Vitesse de laminage 8 tr/min	30	$1.60 \pm 0.02$	$1.12 \pm 0.03$	3	30% CR
	60	$1.60 \pm 0.02$	$0.64 \pm 0.01$	9	60% CR
	85	$1.60 \pm 0.02$	$0.24 \pm 0.02$	17	85% CR
	Vitesse de laminage [tr/min]				
Taux de réduction 77%	1	$1.60 \pm 0.02$	$0.36 \pm 0.03$	15	1 tr/min
	4	$1.60 \pm 0.02$	$0.36 \pm 0.03$	13	4 tr/min
	8	$1.60 \pm 0.02$	$0.36 \pm 0.03$	10	8 tr/min
	16	$1.60 \pm 0.02$	$0.36 \pm 0.03$	7	16 tr/min

## 2.4 Méthode de chargement de l'hydrogène : Appareil Type Sievert

Deux techniques sont généralement utilisées pour mesurer la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée dans les matériaux de stockage, à savoir la technique gravimétrique et la technique volumétrique. Concernant la technique gravimétrique, la quantité d'hydrogène stockée est estimée en suivant la variation de la masse de l'échantillon suite à l'hydrogénation ou la déshydrogénation. Ainsi, le dispositif expérimental de cette méthode nécessite une microbalance de très haute précision pour mesurer précisément le changement de masse. Ce type de mesure présente de nombreux inconvénients. En effet, les changements de masse qui sont liés à la température, ainsi que l'effet de la pression du gaz et les vibrations mécaniques peuvent conduire à des mesures erronées [153].

Dans cette optique, la méthode volumétrique semble être plus efficace et plus fiable pour les mesures des quantités d'hydrogène absorbées ou désorbées. Cette méthode consiste en l'utilisation d'un appareil d'hydrogénation dit de type Sievert. C'est une technique courante basée sur la mesure de la variation de la pression ce qui correspond à la variation des teneurs en hydrogène du matériau durant l'absorption ou la désorption [154]. En fait, connaissant le volume et la température du gaz, la variation de la pression peut être liée au nombre de moles d'hydrogène en utilisant l'équation de

Van der Waals, aussi connue sous le nom loi des gaz réels. En effet, la quantité de molécule de gaz dans un volume connu est donné par :

$$PV/RT = 1 + B(T) / v + C(T) / v^2 + D(T) / v^3 + \dots \quad \text{Eq. (2.1)}$$

Où T est la température [K], P est la pression de gaz [bar], V est le volume molaire [m<sup>3</sup>] et R est la constante de gaz, B(T), C(T) et D(T) sont le second, le troisième et le quatrième coefficient dépendant de la température.

L'équation (2.1) peut être simplifiée en considérant uniquement le coefficient de second ordre.

$$PV = RT + BP \dots \quad \text{Eq. (2.2)}$$

De plus,  $V=v/n$ , par conséquent :

$$v = n (RT + BP) / P \dots \quad \text{Eq. (2.3)}$$

Le nombre de moles d'hydrogène (n) absorbé par le matériau est alors :

$$n = 2 \Delta P v / RT \dots \quad \text{Eq. (2.4)}$$

Le facteur 2 est dû au dihydrogène. v est le volume total du tube et du porte-échantillon qui est constant.

L'appareil de type Sievert utilisé dans cette étude est configuré au laboratoire IRH et opéré manuellement. Il est conçu de telle façon à mesurer la quantité d'hydrogène absorbée ou désorbée tout en suivant la cinétique de la réaction de sorption. Le dispositif expérimental se compose d'une chambre de référence calibrée et d'un porte échantillon où l'échantillon est placé. L'appareil Sievert est conçu avec des manomètres, des tubes de raccords et de canalisation tel qu'illustré dans la figure 2.4. Les composants ont été achetés auprès de Swagelok et sont fabriqués en acier inoxydable.



Figure 2.4 Appareil d'hydrogénation type Sievert

La procédure expérimentale adoptée pour mener l'expérience d'absorption d'hydrogène et déterminer la cinétique d'hydrogénation est décrite ci-dessous :

- Initialement, l'échantillon est pesé à l'aide d'une microbalance. La masse d'échantillon Ti50A prélevée dans cette étude est d'environ 600 mg. Nous notons que l'échantillon utilisé est sous la forme d'une plaque.
- L'échantillon est ensuite placé dans le porte échantillon relié à l'appareil d'hydrogénation.
- En gardant la vanne reliée à l'échantillon fermée, le système est hydrogéné ensuite évacué à l'aide d'une pompe à vide. Ceci est répété 3 fois afin de garantir que les gaz ou l'humidité soient désorbés.
- En gardant toutes les vannes du système ouvertes, le système est évacué à l'aide de la pompe à vide pour une durée d'une heure environ
- Le four est ensuite allumé et la température est réglée. L'échantillon est ainsi maintenu à la température d'hydrogénation souhaitée (550°C dans le cas de cette étude).
- Finalement, le mode d'hydrogénation est sélectionné à partir de l'interface reliée au dispositif expérimental et l'expérience d'hydrogénation est lancée.

Les expériences d'hydrogénation réalisées dans cette étude ont été effectuées à la pression de 10 bars. Quant aux paramètres utilisés, ils seront détaillés dans le chapitre suivant. Il est utile de noter que les échantillons hydrogénés ont été conservés soigneusement dans une boîte à gants sous une atmosphère d'argon afin d'éviter l'oxydation des échantillons par exposition à l'air et réduire autant

que possible une éventuelle contamination. Les échantillons du titane ont été ensuite préparés afin de conduire les caractérisations microstructurales nécessaires pour l'étude. Le protocole de préparation des échantillons utilisé est détaillé dans la section suivante 2.5.

## 2.5 Méthode de préparation microstructurale

Le processus de polissage métallurgique standard a été appliqué à tous les échantillons pour l'analyse de la microstructure et les caractérisations MEB et EBSD. Les échantillons à analyser ont été découpés selon leur section transverse, puis enrobés et ensuite polis. Les différents échantillons ont été polis manuellement en utilisant successivement des feuilles abrasives aux carbures de Silicium (SiC) de différents grains afin d'éliminer les couches oxydées et les contaminations de surfaces. Ensuite, un polissage automatique avec des suspensions diamantées de 9  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$  a été effectué pour une finition miroir. Ces préparations ont été exécutées sur un équipement de Struers LabPol-21S. Ensuite, les échantillons ont été polis par ionisation à l'aide d'une polisseuse ionique Gatan PECS II à 6 kV pendant 2 heures afin d'effectuer les analyses EBSD. Les paramètres de polissage sont détaillés dans le tableau 2.3 et les équipements utilisés sont présentés dans la figure 2.5.

Tableau 2.5 Paramètres de polissage utilisés pour les préparations microstructurales

Papier utilisé	Durée	paramètre
<u>Feuilles abrasives SiC</u>		
400	Polissage manuel	
800		
1000		
1200		
2000		
<u>Suspensions diamantées</u>		
9 μm	15 minutes	15 N
3 μm	15 minutes	15 N
<u>Polisseuse ionique</u>		
	2 heures	6 kV

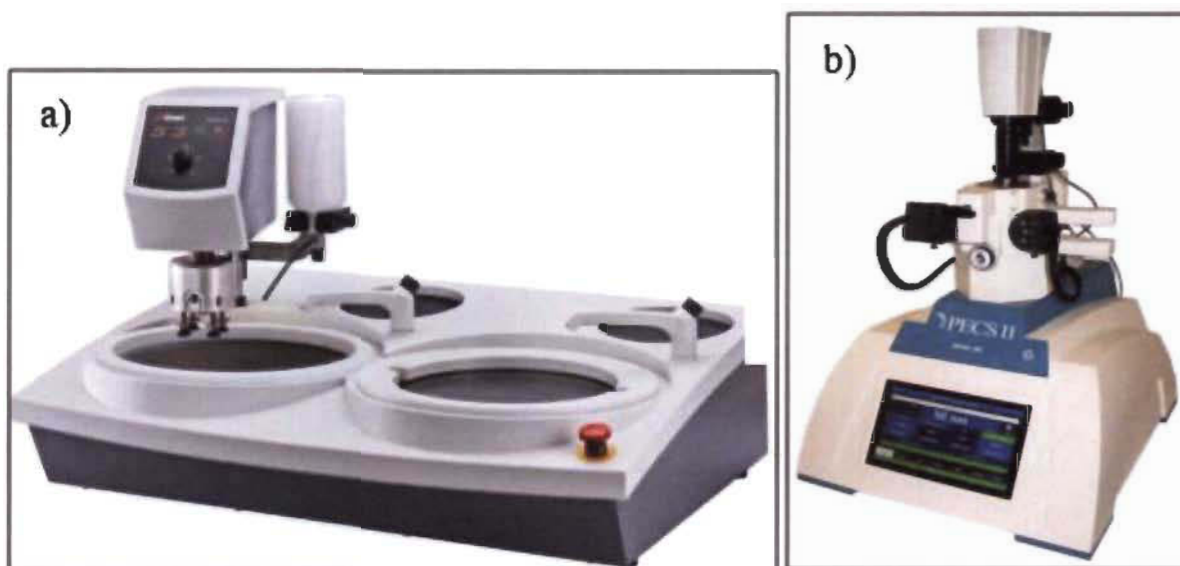


Figure 2.5 a) Equipement de polissage manuel et automatique et b) polisseuse ionique

Il est à noter qu'un microscope optique Zeiss a été utilisé à chaque étape de la préparation microstructurale de l'échantillon afin de vérifier la qualité de préparation de l'échantillon avant de passer à l'étape suivante. Une fois le protocole de préparation appliqué, les échantillons sont prêts pour les caractérisations structurales et microstructurales détaillées dans la section suivante.

## 2.6 Méthodes de caractérisation structurale et microstructurale

Cette section résume les différentes méthodes de caractérisations utilisées pour conduire cette étude. Des analyses sous rayons X et radiation synchrotron ont été effectuées pour des informations de compositions chimiques et de données cristallographiques obtenues suite à l'affinement Rietveld. En outre, des observations aux microscopes électroniques à balayage et des cartographies d'orientation EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) utilisant la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés ont été réalisées pour des informations microstructurales complémentaires et localisées telles que la taille des grains et l'identification des phases présentes.

### 2.6.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive de caractérisation des matériaux cristallins. Elle fournit des informations sur la composition des phases présentes, les structures cristallines et les orientations préférentielles. Les pics de DRX sont produits par

l'interférence d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusés à des angles spécifiques à partir de chaque ensemble de plans de réseau dans un échantillon selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.5)$$

Les intensités des pics sont déterminées par les positions atomiques dans les plans réticulaires. Par conséquent, le diffractogramme est l'empreinte d'arrangements atomiques périodiques dans un matériau donné, ce qui permet une identification des phases présentes dans ce matériau.

La caractérisation structurale et la mesure de la texture des échantillons ont été effectuées en utilisant un rayonnement Cu- $k_\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 0,15406$  nm sur un diffractomètre Bruker D8 Focus avec une configuration de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) et fonctionnant à 40 kV et 40 mA.

Les données DRX ont été enregistrées sur une plage  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $90^\circ$  par pas de  $0.03^\circ/s$  et un temps d'acquisition de 0.5s en utilisant un porte échantillon qui a été spécialement conçu pour s'adapter à la géométrie des échantillons analysés.

#### ❖ Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld

La méthode d'affinement structural de Rietveld est une technique ayant pour but l'affinement de la structure cristalline. Elle permet d'extraire des informations détaillées sur la structure cristalline à partir des données de diffraction des rayons X. Etant donné que la plupart des matériaux ne sont pas disponibles sous forme de monocristaux mais sont souvent disponibles uniquement sous forme polycristalline ou en poudre, la méthode Rietveld est devenue amplement utilisée dans toutes les branches de la science qui traitent des matériaux au niveau atomique.

Pour de nombreux composés, il n'est pas possible de faire croître des monocristaux qui sont suffisamment corrects pour une détermination de structure, bien que de très bons modèles de diffraction de poudre puissent être obtenus sans problème. Dans de tels cas, il est souvent possible d'affiner la structure en utilisant des données de poudre, à condition qu'un modèle structural de départ suffisamment précis puisse être conçu.

Dans un diffractogramme de poudre, les informations contenues dans la distribution spatiale des réflexions sont perdues. Seule la dimension unique de l'angle de diffusion subsiste, ce qui rend le problème d'indexation et de mesure d'intensité spécifique difficile voire parfois impossible. La méthode Rietveld représente une solution à ce problème puisque l'affinement est fait, non pas en

utilisant des facteurs de structure individuels pour chaque réflexion, mais sur le profil entier, pris par petits pas de l'angle de diffusion, et en considérant toutes les réflexions qui contribuent à chaque pas. Il est donc nécessaire de mesurer avec précision l'ensemble du diffractogramme.

À la fin des années 1960, Rietveld [161] a proposé une méthode des moindres carrés pour analyser des diffractogrammes de diffraction plus complexes obtenus à partir de matériaux à faible symétrie au moyen d'une procédure d'ajustement de courbe. L'affinement des moindres carrés minimise la différence entre les profils observés et calculés, plutôt que des réflexions individuelles. Au début, cette procédure a été réalisée avec des neutrons à longueur d'onde constante, plutôt qu'avec des rayons X, avec une forme plus simple des profils de réflexion de Bragg. Ensuite, l'application de la méthode Rietveld aux données neutroniques au début des années 1970 a été suivie par son extension aux données de diffractomètre à rayons X de laboratoire [161]. Aujourd'hui, la méthode Rietveld est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques. Une fonction analytique sera ajustée sur le profil expérimental des raies de diffraction, en tenant compte de la contribution de tous les pics de chaque point du diagramme mesuré.

L'algorithme Rietveld permet de modéliser toutes les informations contribuant aux diffractogrammes telles que l'appareillage et ses caractéristiques (détecteur...), les paramètres structuraux et microstructuraux (paramètres de maille, taille des domaines cristallins...) ainsi que les paramètres de l'échantillon (épaisseur de l'échantillon...) de façon à obtenir la valeur optimale pour l'intensité calculée en chaque point tout en minimisant le résidu (la différence entre le diffractogramme mesuré et celui calculé). L'intensité calculée en chaque point du diagramme est déterminée en considérant la contribution de tous les pics pour toutes les phases de l'échantillon ainsi que la contribution du bruit de fond.

La qualité d'un affinement Rietveld est estimée par le calcul d'un facteur «  $R_{wp}$  » appelé facteur de spectre pondéré. Ce facteur représente l'écart quadratique entre la courbe simulée et la courbe expérimentale. Naturellement, plus la valeur des ajustements linéaires est basse, plus l'affinement Rietveld est meilleure. Le tableau 2.4 résume les critères d'ajustement numériques souvent utilisés [155, 159].

Tableau 2.6 Critères d'ajustements numériques utilisés pour estimer la qualité d'un affinement Rietveld [155].



Nom	Equation
$R_{wp}$ : facteur de spectre pondéré	$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_{i(0)} - y_{i(c)}]^2}{\sum w_i [y_{i(0)}]^2}}$
$\chi$ : indicateur de la qualité d'ajustement	$\chi = R_{wp} / [(N - P) / \sum w_i y_{i(0)}]^{1/2}$ <p>avec le poids <math>w_i = 1/\sigma^2[y_{i(0)}]</math></p> <p>N est le nombre des paramètres à affiner</p> <p>P est le nombre d'observations</p>

La quantité minimisée est la somme des carrés des différences pondérées entre les valeurs mesurées et celles calculées pour chaque point mesuré du profil utilisé pour l'affinement des moindres carrés.

Dans cette étude, l'abondance des phases, la taille des cristallites et les paramètres du réseau cristallins ont été déterminés à partir de la méthode d'affinement de Rietveld à l'aide du logiciel TOPAS [156].

### 2.6.2 Diffraction par synchrotron

La diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron (SR-XRD) est une technique de caractérisation puissante qui exploite l'interaction entre le rayonnement synchrotron et la matière pour étudier les microstructures des matériaux. C'est une technique précise pour évaluer la composition de phase, la taille des cristallites, la déformation et les différents paramètres cristallographiques. Ceci est dû à la qualité supérieure du faisceau fournie par les sources de lumière synchrotron à haute brillance en termes de flux de photons et de résolution angulaire. Par conséquent, le temps nécessaire pour enregistrer les diffractogrammes est considérablement réduit et la résolution est beaucoup plus élevée. En outre, la radiation synchrotron est fortement collimatée donc le rayonnement est parallèle et se propage de façon minimale. Le rayonnement synchrotron comprend une large gamme d'énergie allant de l'infrarouge aux rayons X durs, ce qui permet une sélection optimale de la longueur d'onde pour réduire l'absorption soit dans les porte-échantillons et l'échantillon, soit en variant les longueurs d'onde dans l'expérience. Ce rayonnement fournit également des profondeurs de pénétration très importantes ce qui permet une analyse plus globale de la matière [157,158].

Les diffractogrammes par rayonnement synchrotron des échantillons hydrogénés ont été réalisés sur la ligne de faisceau de diffraction haute résolution P21 à Deutsches Elektronen-Synchrotron

(DESY), en Allemagne. La ligne de lumière fonctionne à une énergie photonique fixe de 87 keV ( $0.14 \text{ \AA}$  de longueur d'onde) [159].

### 2.6.3 Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est l'une des méthodes les plus polyvalentes disponibles pour l'analyse de la microstructure des matériaux et l'acquisition d'images à haute résolution des surfaces des échantillons. En MEB, un faisceau d'électrons entre en contact avec la surface d'un échantillon sur une zone rectangulaire et interagit avec la surface de l'échantillon en produisant un certain nombre de signaux différents. Ces derniers peuvent être analysés pour fournir des informations utiles sur l'échantillon telles que la morphologie, la topographie de surface, la composition et la cristallographie.

Lorsqu'un faisceau d'électrons frappe la matière, le faisceau s'élargit en raison de forts effets de diffusion élastique. En même temps, les électrons perdent de l'énergie à cause des interactions inélastiques. L'énergie des électrons sera entièrement transférée à l'échantillon si l'échantillon est suffisamment épais. En raison de ces divers processus élastiques et inélastiques, le résultat global des interactions du faisceau d'électrons avec l'échantillon sera un volume d'interaction en forme de poire (ou en forme de larme).

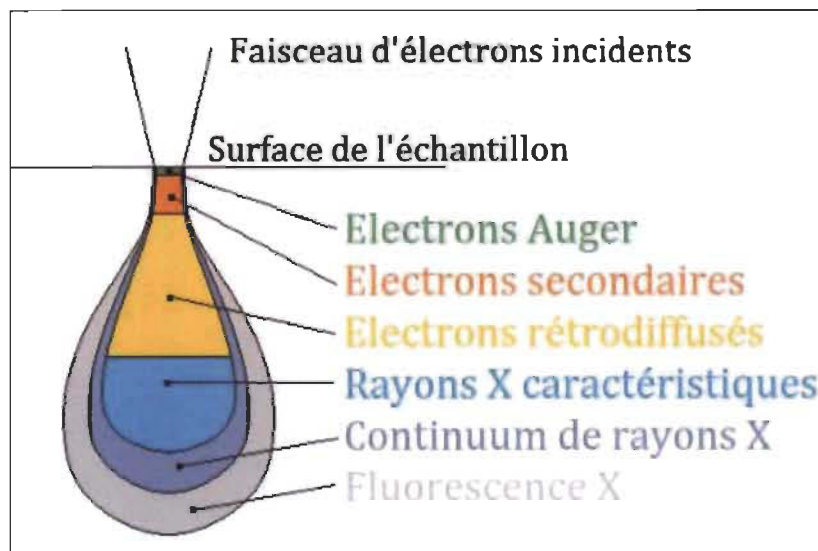


Figure 2.6 Poire d'interaction formée lors d'une interaction électron-matière [160]

En raison de la faible énergie des électrons secondaires (électrons à l'origine dans les bandes de conduction ou de valence) ces derniers ne peuvent s'échapper de l'échantillon que s'ils sont générés

suffisamment près de la surface. Par conséquent, l'enregistrement de l'énergie d'interaction des électrons secondaires ne peut fournir que des informations topographiques sur la structure de la surface. Les électrons secondaires sont donc plus utiles pour l'imagerie de surface.

Les électrons rétrodiffusés, en revanche, sont les électrons qui sont réfléchis élastiquement lors de la collision avec un gros noyau chargé positivement. Ces électrons sont éjectés de la surface supérieure de l'échantillon à des angles élevés. Le nombre d'électrons rétrodiffusés produits à partir d'un matériau dépend fortement du nombre atomique moyen  $Z$  d'un échantillon. Par conséquent, les électrons rétrodiffusés fournissent des informations sur la composition de l'échantillon. L'imagerie d'électrons rétrodiffusés tire profit du fait que les atomes lourds avec un nombre atomique  $Z$  élevé sont des diffuseurs d'électrons beaucoup plus puissants que les légers et provoquent donc un signal plus intense. Cette imagerie est donc utilisée pour effectuer une analyse de phase et de la taille des particules. Nous pouvons également détecter les zones cristallines, les défauts et les joints de grains à partir de l'imagerie BSE (Back Scattered Image).

Les rayons X, étant composés de photons, peuvent être produits de n'importe où dans le volume d'interaction en forme de poire. Ils sont produits lorsqu'un électron de l'échantillon est excité à un état de haute énergie par un électron incident. La relaxation de cet électron vers son état fondamental entraîne l'émission d'un photon dont l'énergie est dans la gamme des rayons X. La spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) nous donne des informations qualitatives et quantitatives sur les éléments présents dans l'échantillon. L'EDX fournit donc des informations sur la composition de l'échantillon. Le spectre EDX contient des positions de pic caractéristiques qui peuvent être liés aux éléments chimiques présents dans le matériau.

Dans cette étude, deux microscopes électronique ont été utilisés pour les observations microscopiques : un premier microscope à canon à émission de champ JEOL 6500F et un deuxième microscope Zeiss supra 40 utilisé lorsqu'une meilleure résolution est requise. Ces microscopes permettent des analyses à fort grossissement et l'acquisition des imageries d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés.

#### **2.6.4 Technique de diffraction par électrons rétrodiffusés (EBSD)**

La technique de diffraction par électrons rétrodiffusés (EBSD) fournit des informations d'orientation cristallographique des grains dans un matériau donné à travers l'indexation des

diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Cette méthode permet d'obtenir plusieurs informations qui ne peuvent pas être obtenus avec les observations d'imagerie classique sous électrons secondaires ou rétrodiffusés.

Le microscope électronique à balayage doit être équipé d'une caméra d'acquisition d'électrons rétrodiffusés afin de pouvoir effectuer les mesures EBSD. Une fois que le faisceau incident est focalisé sur la surface de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés en incidence de Bragg avec les plans réflecteurs diffractent. Pour chaque famille de plans réflecteurs (hkl), les électrons diffractent selon deux cônes de diffraction symétriques par rapport aux plans (hkl). Ces deux cônes interceptent l'écran de phosphore de la caméra EBSD selon des hyperboles qui peuvent être assimilés à deux droites parallèles. Ces derniers forment une bande de Kikuchi [162]. Ainsi, le diagramme de Kikuchi constitué de plusieurs bandes est généré. Il est à noter que l'échantillon doit être incliné d'un angle  $70^\circ$  par rapport au faisceau incident afin d'optimiser le rendement des électrons diffractés. La figure 2.7 illustre le schéma de principe de l'imagerie d'orientation EBSD.

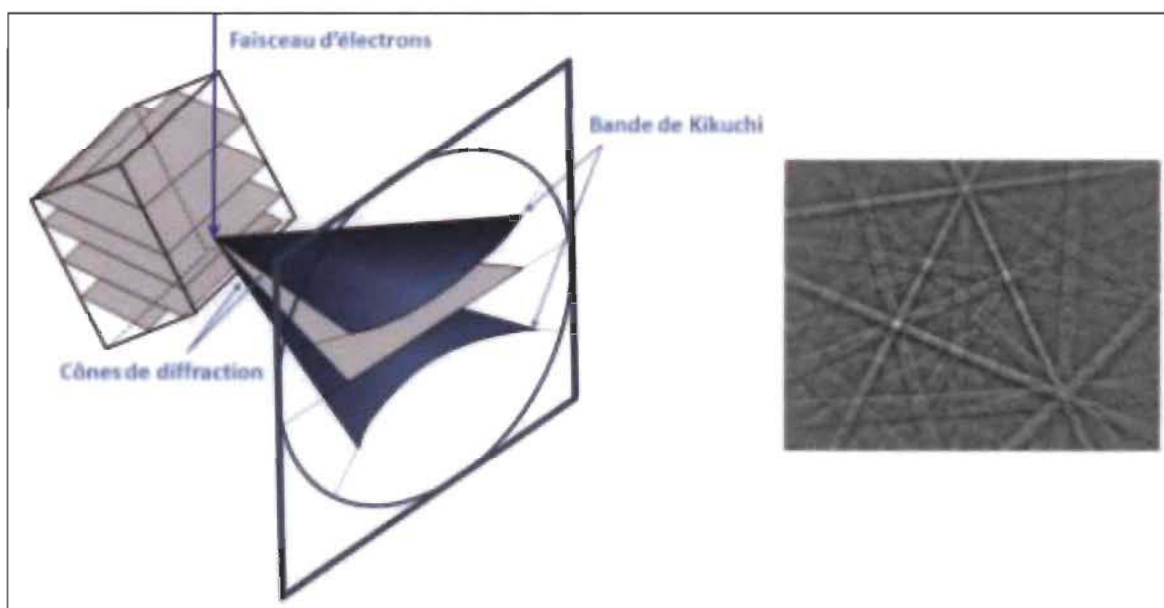


Figure 2.7 Schéma de principe de l'imagerie d'orientation EBSD [162]

Le microscope FEG JEOL 6500F a été utilisé pour les acquisitions EBSD. La tension de travail a été fixée à 15kV. L'acquisition et l'indexation automatique des bandes de Kikuchi a été réalisée par le logiciel Oxford Channel 5 afin d'identifier l'orientation cristallographique correspondante. Le nombre minimum de bandes détectées a été défini sur 7 pour garantir une détermination d'orientation fiable. L'écart angulaire moyen maximal (MAD) autorisé entre le modèle EBSD

théorique et celui expérimental a été fixé à 1. Les profils EBSD obtenus ont été par la suite examinés en post-traitement à l'aide du logiciel HKL Channel 5 et du logiciel ATEX (Analysis Tools for Electron and X-ray Diffraction) [163].

## CHAPITRE 3

### Effet du taux de réduction lors du laminage à froid sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène

---

#### 3.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'effet du taux de réduction lors du laminage à froid sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène par le titane de pureté commerciale Ti50A et en particulier son impact sur la cinétique d'hydrogénation. Dans un premier temps, l'effet de la déformation plastique induite par la procédure du laminage à froid sur le Ti50A sera présenté en détail. Les modifications microstructurales apportées aux échantillons de titane en variant le taux de réduction appliqué seront analysées afin de comprendre les différents mécanismes de déformation activés dans chaque cas. Ces modifications seront d'abord analysées par diffraction des rayons X. Par la suite, les échantillons traités à différents taux de laminage seront observés par microscope électronique à balayage et analysés à l'aide de la technique de diffraction d'électrons rétrodiffusés EBSD (Electron BackScatter Diffraction). Dans un second temps, les courbes correspondantes aux expériences d'absorption de l'hydrogène seront présentées et le comportement des échantillons laminés en terme de capacité de stockage et de cinétique d'absorption sera analysé. La dernière partie portera sur les transformations de phase produites au sein des échantillons de titane Ti50A suite à l'hydrogénation. Les nouvelles phases formées seront caractérisées par diffraction des rayons X et rayonnement synchrotron, couplée à une analyse cristallographique obtenue en utilisant la méthode de l'affinement Rietveld. De plus, les microstructures des échantillons hydrogénés seront caractérisées par EBSD dans le but d'évaluer les divers changements microstructuraux subis par les échantillons de titane après hydrogénation. Ceci nous permettra de mieux comprendre l'effet du taux de réduction lors du laminage à froid sur la cinétique de l'hydrogénation du titane commercial Ti50A.

#### 3.2 Caractérisation microstructurale du titane commercial Ti50A brut

Le titane Ti50A brut a été analysé avant de commencer l'étude de l'effet de la déformation mécanique induite par la procédure du laminage à froid sur le matériau, ainsi que son impact sur le

stockage de l'hydrogène. Le matériau tel que reçu a été d'abord caractérisé par diffraction des rayons X (DRX). La mesure a été réalisée en surface du matériau brut. Le diffractogramme obtenu est présenté en figure 3.1. Les indices de Miller des plans cristallographiques correspondants aux pics de diffraction sont annotés sur la figure 3.1.

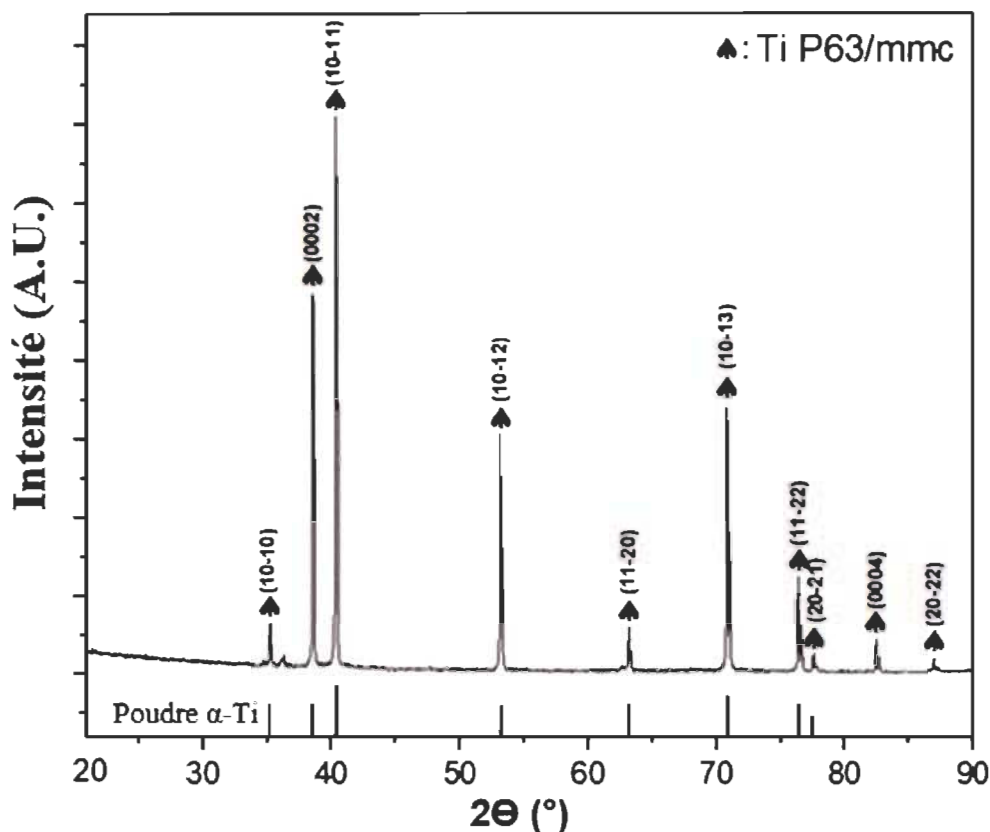


Figure 3.1 Diffractogrammes du matériau brut Ti50A et de la poudre  $\alpha$ -Ti (PCD 1212407)

L'analyse des phases du diffractogramme obtenu montre que les pics de diffraction correspondent à la structure cristalline hexagonale compacte du titane de type  $\alpha$  ayant le groupe d'espace P63/mmc (PCD 1212407). L'affinement Rietveld a été effectué sur le diffractogramme obtenu afin de déterminer les paramètres cristallographiques du matériau initial Ti50A. A titre indicatif, les détails de l'affinement du diffractogramme du titane Ti50A brut seront présentés dans la figure 3.2.

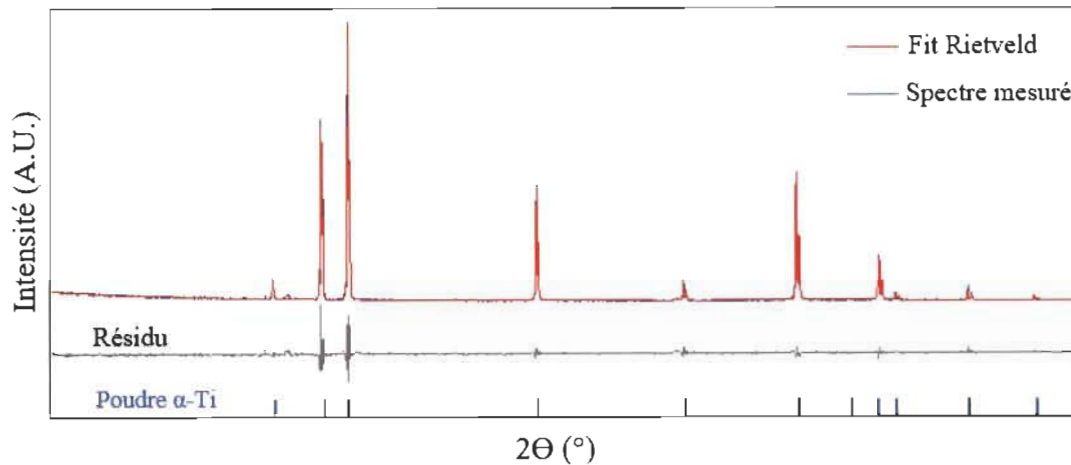


Figure 3.2 Détails de l’affinement Rietveld du diffractogramme Ti50A brut

La figure 3.2 montre que le fit Rietveld correspond bien au diffractogramme mesuré de la phase titane-alpha avec un résidu minimal. Les données cristallographiques relatives à la phase titane, présente dans le matériau, sont données dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 Paramètres cristallographiques de la phase titane du matériau brut Ti50A, Le nombre entre parenthèses est l’erreur sur le dernier chiffre significatif.

Echantillon	Structure cristalline	Groupe d’espace	Paramètres de maille [Å]	Taille de domaine cristallin [nm]
Ti50A brut	Hexagonale compacte (HC)	P63/mmc	a = 2.95062(5) c = 4.68468(7)	340(20)

Nous notons que le matériau Ti50A tel que reçu présente déjà une orientation préférentielle selon le pic de diffraction (0002). Ceci a déjà été observé par Yan et al. sur le titane brut  $\alpha$ -Ti [164]. Cela est principalement dû à la méthode de synthèse des plaques Ti50A tel qu’expliqué dans le chapitre précédent. La microstructure du matériau brut a été également étudiée en utilisant la technique de diffraction par électrons rétrodiffusés. Les analyses EBSD ont été réalisées sur la section transverse de l’échantillon brut Ti50A avec un pas d’acquisition de 0.3  $\mu$ m. Les résultats obtenus confirment la présence de la structure hexagonale compacte. La figure 3.3 illustre la cartographie de contraste de bande et les cartographies d’orientation selon l’axe DL correspondant à la direction de laminage et l’axe DN correspondant à la direction normale à la surface laminée.



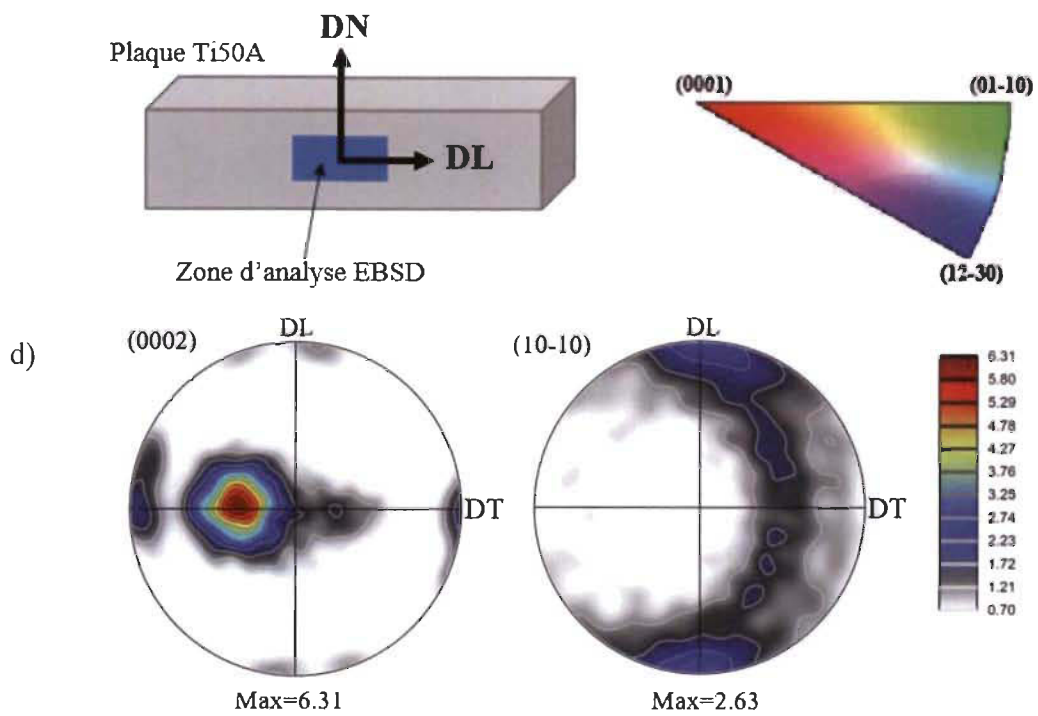
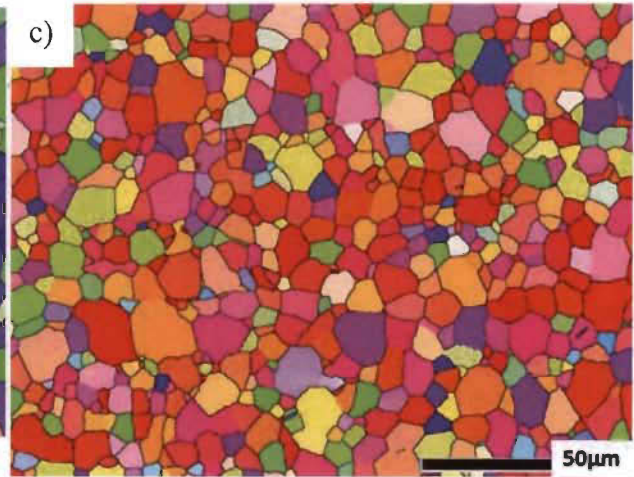
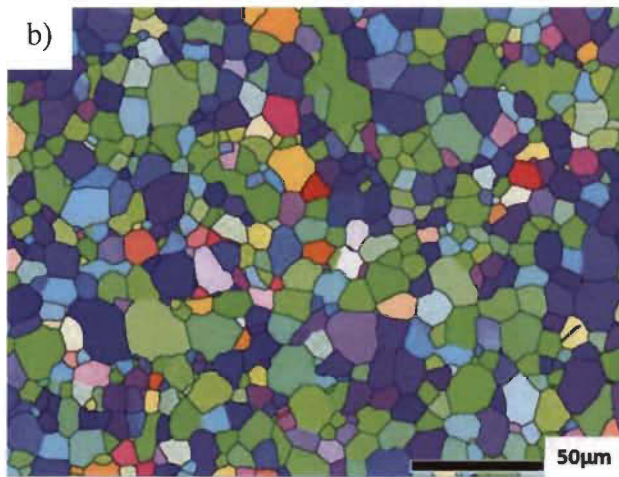
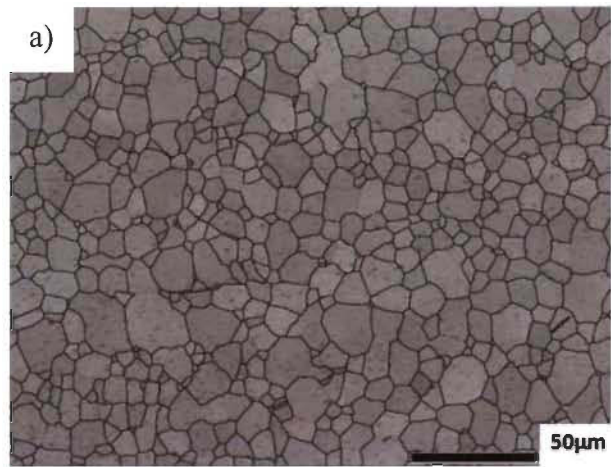


Figure 3.3 Cartographies EBSD réalisées en section transverse de l'échantillon brut Ti50A et représentées en a) contraste de bande et en coloration de figure de poles inverses (IPF) selon b) l'axe DL et c) l'axe DN et d) figures de pôles de l'échantillon brut Ti50A

Les joints de grains de la phase Ti- $\alpha$  sont définis par une désorientation angulaire supérieure à  $15^\circ$  et sont présentés en lignes noires sur les cartographies EBSD [165]. En ce qui concerne les cartographies d'orientation (IPF), les grains représentés en vert par exemple ont un plan de famille {01-10} parallèle à la surface laminée. D'après les cartographies obtenues, nous remarquons que la microstructure initiale est caractérisée par la présence des grains equiaxes. La taille moyenne des grains est d'environ  $11 \pm 1 \mu\text{m}$ . Cette valeur a été déterminée à partir d'une mesure effectuée en considérant 870 grains environ, à l'aide du logiciel ATEX [163]. Jing et al. ont étudié la microstructure du titane commercial Ti50A brut et ont également trouvé une microstructure equiaxe avec une taille moyenne des grains du même ordre de grandeur [213]. Nous notons également l'absence de macles de déformation dans l'échantillon Ti50A brut. Les figures de pôles de l'échantillon brut présentées en figure 3.3.d) montre une texture basale répartie autour de la direction transverse (DT). Ceci est dû à la méthode de synthèse de la plaque de titane tel qu'expliqué dans le chapitre précédent.

### 3.3 Effet de la température sur l'absorption de l'hydrogène

Deux échantillons ont été utilisés afin d'étudier l'effet de la température sur la cinétique de l'hydrogénation du titane Ti50A. Ces deux échantillons sont l'échantillon brut utilisé comme référence et l'échantillon laminé à 85% de réduction. Ce dernier a été sélectionné pour réaliser les premières expériences d'activation (Première hydrogénation) puisque c'est l'échantillon qui a subi le plus de déformation mécanique, c'est-à-dire celui qui probablement absorbe l'hydrogène le plus rapidement, chose qui sera confirmée par la suite. En fait, des études récentes ont montré que la cinétique d'hydrogénation peut être grandement améliorée en utilisant les techniques de déformation mécanique [166-169]. Les expériences d'hydrogénation ont été effectuées à différentes températures et les courbes d'absorption sont présentées à la figure 3.4. Il est à préciser que les mesures de l'hydrogène absorbé ont été effectuées toutes les 10 secondes. Les symboles sur la figure 3.4 sont uniquement présentés pour une précision de légende. Ceci est valable pour toutes les courbes présentées dans cette étude.

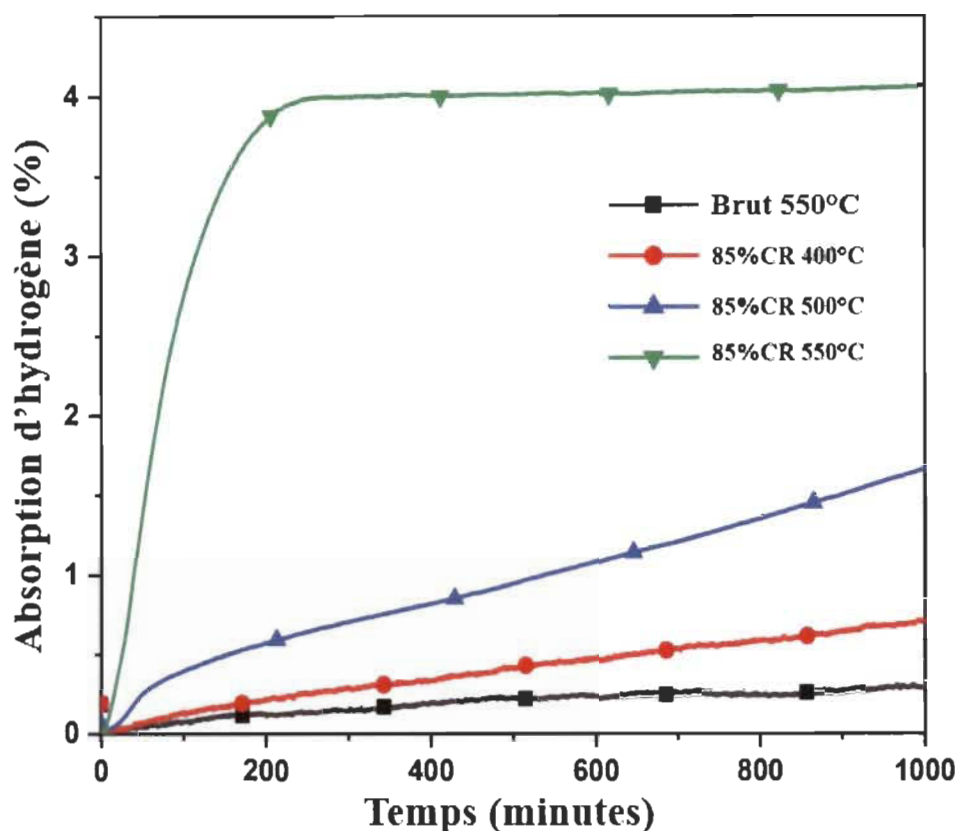


Figure 3.4 Les courbes d'activation de Ti50A à l'état brut et laminé à 85% sous une pression de 10 bars et à différentes températures

Les courbes d'activation de l'échantillon brut ainsi que celui laminé à 85% et hydrogénés à trois différentes températures : 400°C, 500°C et 550°C sont présentées. Toutes les expériences d'hydrogénation ont été réalisées sous la pression de 10 bars. Nous constatons que l'échantillon Ti50A brut soumis à la température de 550°C n'absorbe pratiquement pas l'hydrogène. L'échantillon laminé à 85% et soumis à la température de 400°C commence légèrement à absorber l'hydrogène. Ceci confirme que l'absorption de l'hydrogène par le titane commercial Ti50A est possible thermodynamiquement mais limitée cinétiquement et suggère que le facteur température, pris seul, ne permet pas une amélioration de la cinétique d'absorption de l'hydrogène. A la température de 500°C, l'échantillon laminé à 85% absorbe l'hydrogène avec une meilleure cinétique mais reste encore très faible. La meilleure cinétique d'absorption a été atteinte pour l'échantillon laminé et hydrogéné à 550°C. En fait, sa courbe d'activation présente un plateau qui correspond à une absorption complète en quatre heures environ. En effet, la capacité d'absorption maximale théorique du titane Ti50A est de 4 % massique. Nous notons que les expériences

d'absorption de l'échantillon brut et les échantillons laminés activés à 400°C et 500°C ont été arrêtés au bout de 1000 minutes (16 heures) d'absorption étant donné que le but de ces expériences était de suivre l'évolution de la cinétique d'absorption et non pas d'atteindre l'absorption complète des échantillons. Les résultats obtenus prouvent l'efficacité du laminage à froid pour l'amélioration de la cinétique d'absorption de l'hydrogène. Ceci pourrait s'expliquer par le nombre élevé des défauts microstructuraux tels que les dislocations et les lacunes qui permettent une diffusion plus rapide de l'hydrogène dans un matériau donné [111]. L'étude de l'effet du laminage à froid sur la cinétique d'hydrogénation du titane commercial Ti50A sera détaillée dans les sections suivantes. Par ailleurs, nous remarquons qu'une légère réduction de la température de 50°C a grandement affecté la cinétique d'hydrogénation de l'échantillon laminé. Cela suggère que le laminage à froid et l'augmentation de la température combinée, jouent un rôle important dans la cinétique d'hydrogénation du titane. Nous constatons également l'absence d'un temps d'incubation et ce pour tous les échantillons hydrogénés.

### **3.4 Effet du taux de réduction lors du laminage à froid sur le titane commercial Ti50A**

L'effet du taux de réduction induit par le processus du laminage à froid sur le titane commercial Ti50A a été étudié. Comme il a été détaillé dans le chapitre précédent, les plaques de titane ont été laminées à la même vitesse de rotation des rouleaux de 8 tr/min jusqu'à 30%, 60% et 85% de réductions d'épaisseur. Le but était d'étudier les différents niveaux de déformation mécanique : une faible déformation (30% CR), une déformation moyenne (60% CR), jusqu'à une déformation sévère (85% CR). Nous rappelons que le laminage à froid a été effectué à l'air et à température ambiante.

#### **3.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons laminés à différents taux de réduction**

Les échantillons de titane laminés ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin de détecter les phases présentes à la surface du matériau après laminage, notamment les oxydes de titane qui sont souvent détectés en surface des plaques de titane. Toutes les mesures DRX ont été effectuées dans les mêmes conditions sur les surfaces des plaques de titane laminés. La figure 3.5 montre les diffractogrammes des échantillons après laminage et l'échantillon brut, présenté comme référence.

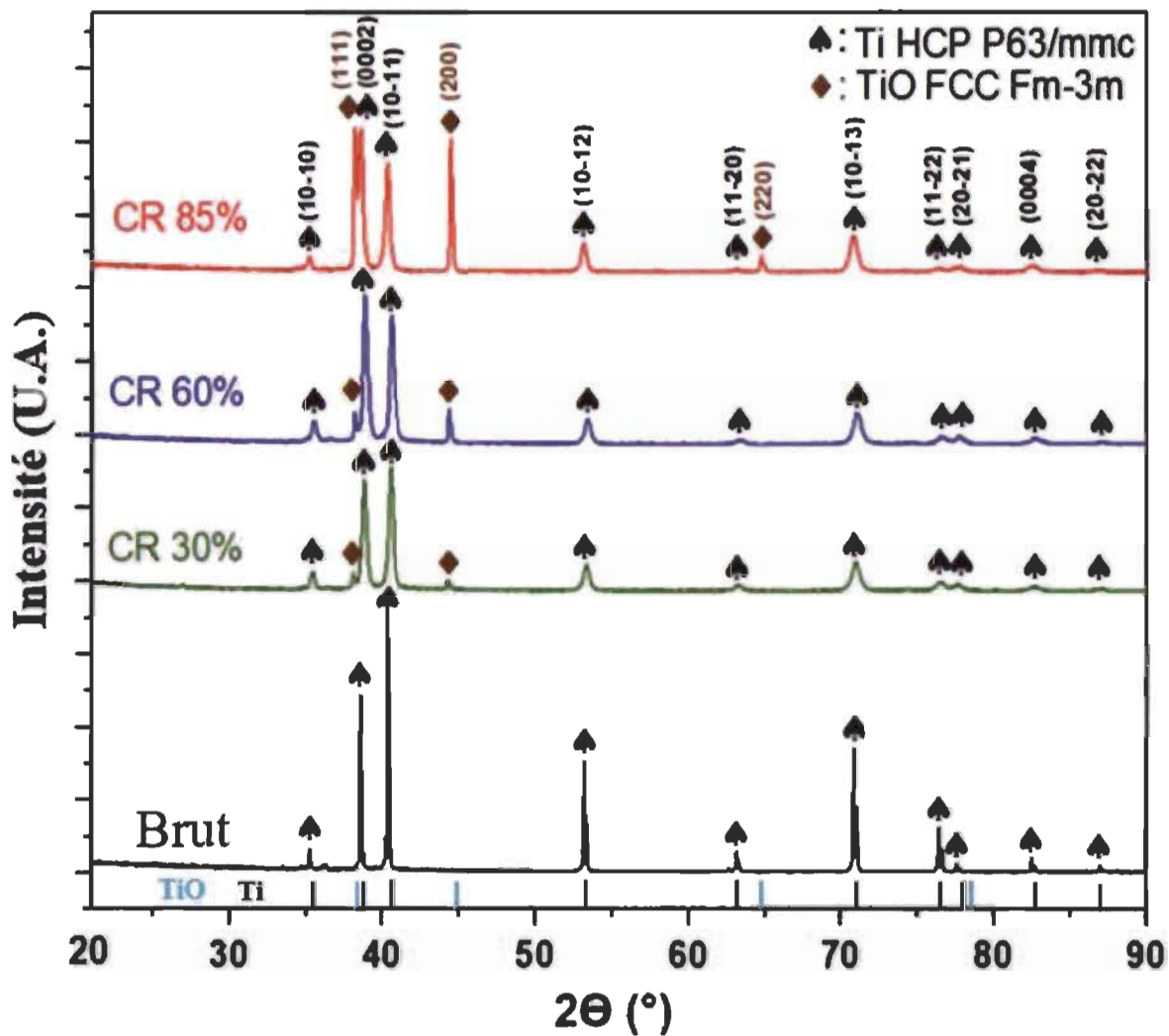





Figure 3.5 Diffractogrammes des échantillons laminés avant hydrogénation (PCD 1212407, PCD 541385)

La figure 3.5 montre l'apparition d'une nouvelle phase en surface des échantillons laminés qui n'est rien d'autre que la phase oxyde de titane TiO. Les pics de diffraction correspondent à la structure cristalline cubique à faces centrées (CFC) ayant le groupe d'espace Fm-3m (PCD 541385). C'est une solution solide de titane et d'oxygène ayant un grand domaine de stabilité sur le diagramme de phase du système Ti-O [188] et qui peut être notée  $\text{TiO}_x$  avec  $0.75 \leq x \leq 1.25$  [189]. Les indices de Miller des plans cristallographiques pour chaque phase sont annotés sur la figure 3.5 avec différentes couleurs pour la distinction entre les phases présentes. Les diffractogrammes montrent que l'orientation préférentielle selon le pic de diffraction (0002) pour la phase titane-alpha, qui était déjà présente dans le matériau brut, devient plus prononcée avec

l'augmentation du taux de laminage. Ceci est visible si nous comparons l'évolution des pics de diffraction (0002) et (10-11) pour tous les échantillons. En effet, le pic (10-11) est plus intense que (0002) pour l'échantillon brut. A l'inverse, le pic (0002) devient plus intense que (10-11). En outre, plus le taux de laminage augmente, plus l'intensité du pic (0002) devient prononcée par rapport à (10-11). Cela correspond à l'évolution de la texture du titane laminé rapportée par Liu [170]. Concernant la phase oxyde de titane TiO, les échantillons présentent une orientation préférentielle selon les pics de diffraction (111) et (200). Les intensités de ces pics augmentent également avec le taux de laminage. L'échantillon le plus déformé (85% CR) présente les pics les plus intenses. Les affinements Rietveld ont été effectués sur tous les diffractogrammes des échantillons laminés afin d'estimer les paramètres cristallographiques des échantillons après laminage et d'évaluer les évolutions microstructurales. Le tableau 3.2 résume les résultats des affinements Rietveld.

Tableau 3.2 Résultats des affinements Rietveld des échantillons Ti50A brut et laminés à froid avant hydrogénation. Le nombre entre parenthèses est l'erreur sur le dernier chiffre significatif.

Echantillon	Phase	Groupe d'espace	Phase [% massique]	a [Å]	c [Å]	Taille des domaines cristallins [nm]
Brut	Ti	P63/mmc	100	2.95(3)	4.68(3)	340(8)
30% CR	Ti	P63/mmc	99 (1)	2.9570(2)	4.6899(3)	37(8)
	TiO	Fm-3m	1 (1)	4.1247(5)		103(74)
60% CR	Ti	P63/mmc	99 (1)	2.9534(3)	4.6820(4)	31(8)
	TiO	Fm-3m	1 (1)	4.1133(4)		170(70)
85% CR	Ti	P63/mmc	90 (4)	2.9491(4)	4.6799(6)	31(10)
	TiO	Fm-3m	10 (4)	4.0821(5)		600(100)

D'une part, les résultats Rietveld ont permis l'estimation de la quantité d'oxyde de titane TiO présent sur la surface des échantillons après le laminage à froid. Concernant les échantillons laminés à faible et moyen taux de réduction (30% CR et 60% CR), la quantité de TiO présente est relativement faible, de l'ordre de  $1 \pm 1$  % massique. Quant à l'échantillon laminé à un taux de réduction élevé (85% CR), la quantité de l'oxyde présente augmente pour atteindre environ  $10 \pm 4$  % massique. Ceci est vraisemblablement lié à l'augmentation du nombre de passes lors du laminage jusqu'à 85% de réduction, ce qui entraîne une augmentation de la quantité de déformation



mécanique appliquée, et par conséquent une élévation de l'échauffement local du matériau et donc son oxydation locale. En effet, la phase oxyde de titane  $\text{TiO}$  est décrite dans la littérature comme étant une phase caractérisée par une structure cristalline déformée [187]. D'après le diagramme de phase du système  $\text{Ti-O}$  [188], le domaine d'équilibre de la phase oxyde  $\text{TiO}$  se trouve entre les compositions atomiques 34.5% et 55.6% en oxygène. D'autre part, nous remarquons que la taille des domaines cristallins de titane diminue considérablement après le laminage. En effet, la taille des domaines cristallins passe de  $340 \pm 8$  nm pour l'échantillon brut à environ  $37 \pm 8$  pour ceux laminés. Nous notons que la taille des domaines cristallins est pratiquement indépendante du taux de réduction. En ce qui concerne la phase d'oxyde de titane  $\text{TiO}$ , la taille des domaines cristallins est beaucoup plus grande. Elle atteint les 600 nm pour l'échantillon laminé à 85% de réduction d'épaisseur.

### 3.4.2 Caractérisations microstructurales des échantillons laminés à différents taux de réduction

Les microstructures des échantillons de titane Ti50A après laminage à froid ont été étudiées. Les échantillons laminés ont été initialement observés par microscope électronique à balayage (MEB) sous électrons secondaires et électrons rétrodiffusés. Les imageries électroniques des échantillons laminés jusqu'à 30%, 60% et 85% de réduction présentent une microstructure semblable. C'est pourquoi, nous nous contenterons de présenter à la figure 3.6 la coupe transverse de l'échantillon laminé à 30% obtenu à fort grandissement.

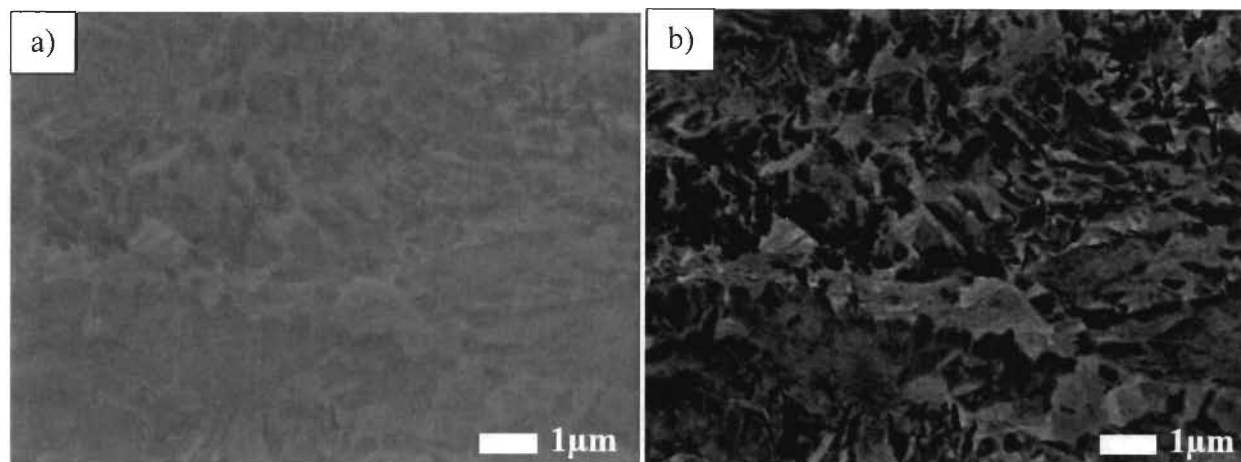


Figure 3.6 Coupes transverses de l'échantillon laminé jusqu'à 30% de réduction et observé par MEB à fort grandissement sous a) électrons secondaires et b) électrons rétrodiffusés

Les micrographies montrent une forte déformation de l'échantillon. La modification microstructurale apportées aux échantillons de titane est générée par la déformation plastique induite par le processus du laminage à froid. D'après la figure 3.6, l'imagerie électronique n'a pas permis l'observation de détails de la morphologie des microstructures et la visualisation des grains de titane. Des analyses de diffraction par électrons rétrodiffusés EBSD ont donc été nécessaires afin d'acquérir plus d'informations sur les microstructures présentes. Pour cela, les acquisitions EBSD ont été effectuées en section transverse pour chaque échantillon laminé. La figure 3.7 montre la région analysée par EBSD.

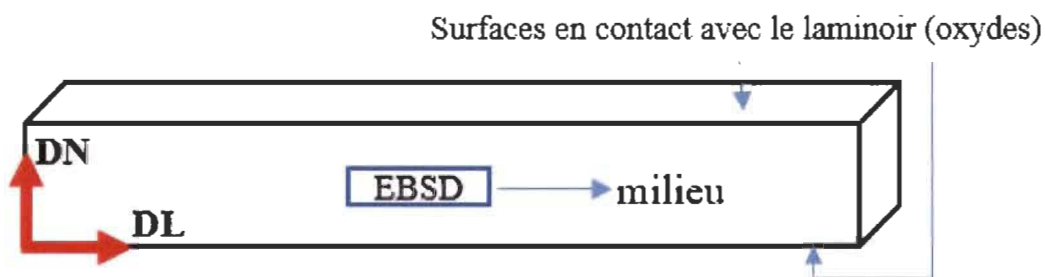


Figure 3.7 Schéma d'une plaque de titane laminée avec la région détectée par EBSD

Nous notons que les analyses EBSD ont été réalisées dans les mêmes conditions d'acquisition pour tous les échantillons laminés à 30%, 60% et 85% de réductions d'épaisseur. Un pas d'acquisition de 50 nm a été utilisé afin de garantir une bonne résolution qui permette de détecter les éventuels détails microstructuraux. Les cartographies d'orientations EBSD de tous les échantillons laminés sont données en figure 3.8. Dans un premier temps, la structure hexagonale est représentée en contraste de bandes avec les joints de grains détectés en noirs, les joints de macles  $85^\circ \langle 1-210 \rangle$  représentés en rouge et les joints de macles  $65^\circ \langle 10-10 \rangle$  détectés en bleu. Ces macles mécaniques ont été indexées à l'aide du logiciel HKL Channel 5 de Oxford Instruments avec un maximum de déviation angulaire permise de  $5^\circ$ . Une désorientation angulaire de  $15^\circ$  a été utilisée pour définir les joints de grains dans le présent travail [165]. En deuxième lieu, cette même région analysée est représentée en coloration d'orientation selon l'axe DN correspondant à la direction normale à la surface laminée, et ce pour chaque échantillon laminé.



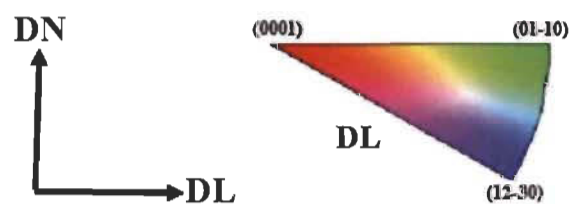
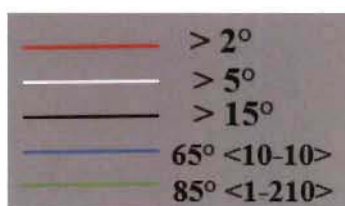
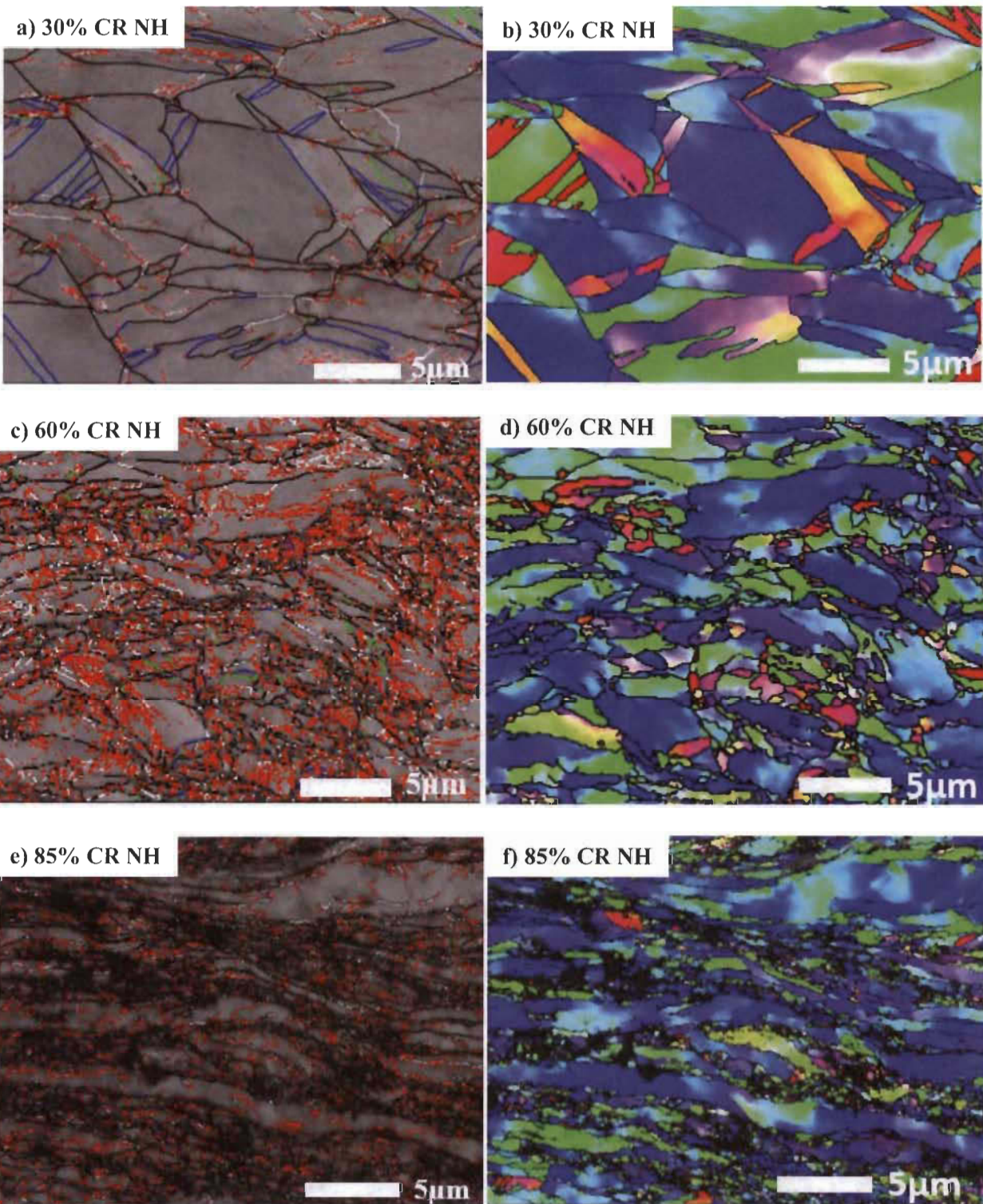


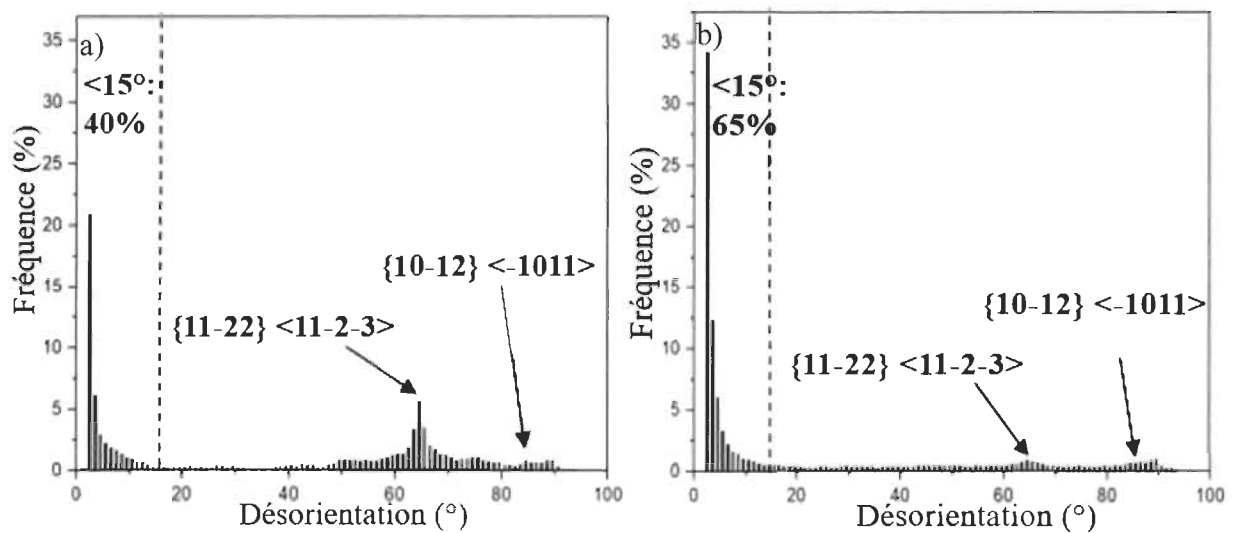
Figure 3.8 Cartographies EBSD acquises au milieu des sections transverses pour les échantillons laminés jusqu'à a) b) 30%, c) d) 60% et e) f) 85% de réduction représentées en contraste de bande et les relations d'orientation des macles  $85^\circ \langle 1-210 \rangle$  et  $65^\circ \langle 10-10 \rangle$  et en coloration de figure de pôle inverse (IPF) avec la présentation du code couleur IPF, (NH : Non Hydrogéné)

Les acquisitions EBSD montrent la présence d'une unique structure cristalline hexagonale pour tous les échantillons laminés. Ce résultat est cohérent avec les analyses en diffraction des rayons X présentées dans la figure 3.5. Il est important de mentionner que la couche d'oxyde de titane détectée précédemment est présente uniquement en surface des échantillons et que les analyses EBSD de la figure 3.8 ont été effectuées en section transverses des échantillons laminés.

Les cartographies de contraste de bande montrent une excellente qualité des clichés pour l'échantillon laminé à faible taux de réduction (30% CR), ce qui assure une indexation complète de la cartographie. En revanche, la qualité des clichés commence à se dégrader pour l'échantillon 60% CR suite à l'augmentation de la déformation mécanique appliquée à l'échantillon. Concrètement, nous notons un taux d'indexation de 91% pour cette cartographie. Quant à l'échantillon laminé au taux de déformation élevé de 85%, nous mesurons une indexation de l'ordre de 60%. En effet, la qualité des clichés de diffraction EBSD a été largement affectée par la forte déformation mécanique dans ce cas, ce qui a rendu l'indexation impossible dans certaines zones extrêmement déformées.

La cartographie d'orientation représentée en contraste de bande pour l'échantillon laminé à 30% montre la présence de plusieurs bandes de déformations qui traversent les grains de part en part. Ces bandes correspondent aux macles mécaniques générées par la déformation lors du processus du laminage à froid. Ces macles sont détectées à travers une relation axe-angle qui permet d'identifier les joints de macles dans une cartographie EBSD [171]. Elles ont été indexées et sont présentées en vert : les macles suivant l'angle de désorientation de  $85^\circ$  et l'axe de rotation  $\langle 1-210 \rangle$  appelés les macles en tractions  $\{10-12\} \langle -1011 \rangle$ . Quant aux macles en compression  $\{11-22\} \langle 11-2-3 \rangle$  correspondant à un angle de rotation de  $65^\circ$  et un axe de rotation de  $\langle 10-10 \rangle$ , elles sont présentées en bleu sur la cartographie de contraste de bande. Nous constatons que la quantité des macles présentes et leurs espacements changent d'un grain à l'autre. Ceci est sans doute lié à leurs orientations par rapport à la direction de déformation. En fait, les macles en traction se forment quand une déformation positive est introduite le long de l'axe c du grain parent, tandis que les

macles en compression se forment quand une déformation négative est introduite le long de l'axe c [172]. On en déduit que les macles en traction sont facilement activées sous une compression perpendiculaire à l'axe c ou sous une tension le long de l'axe c. Inversement, les macles en compression sont facilement activées sous une tension perpendiculaire à l'axe c ou sous une compression le long de l'axe c. En examinant les cartographies des contrastes de bandes des échantillons 60% CR et 85% CR, nous constatons que le nombre de ces macles mécaniques diminue considérablement pour l'échantillon laminé à 60% jusqu'à quasiment disparaître pour l'échantillon laminé à 85%. Dans le but d'estimer précisément l'évolution des macles en fonction de la déformation mécanique appliquée, les histogrammes de distribution des désorientations angulaires des échantillons 30% CR et 60% CR ont été tracés et donnés en figure 3.9.



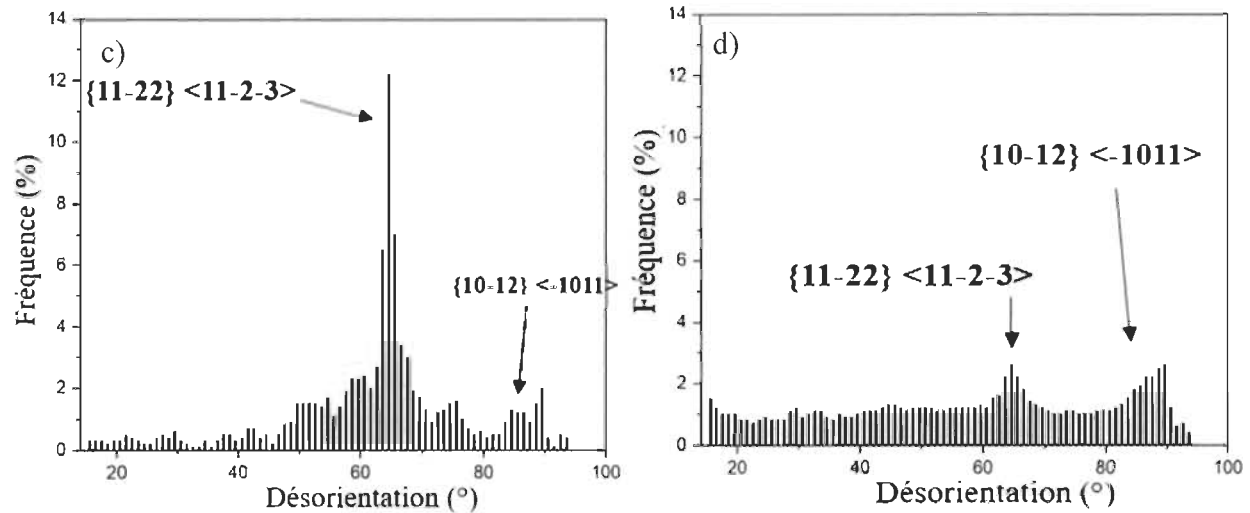


Figure 3.9 Histogrammes de distributions des désorientations angulaires pour les échantillons laminés à a) 30%, b) 60% , c) 30% sans tenir compte des joints de faible désorientations ( $<15^\circ$ ) et d) 60% sans tenir compte des joints de faible désorientations ( $<15^\circ$ ). Les pics à  $65^\circ$  et  $85^\circ$  correspondent respectivement aux plans de famille des macles en compression  $\{11-22\} \langle 11-2-3 \rangle$  et plans de famille des macles en traction  $\{10-12\} \langle -1011 \rangle$ .

Les histogrammes de distributions des désorientations angulaires 3.9.a) et 3.9.b) correspondent respectivement à l'échantillon laminé à 30% et celui laminé à 60%. Dans ces deux histogrammes, nous montrons les distributions angulaires en tenant compte des joints de grains de faibles désorientations ( $< 15^\circ$ ) et ceux de fortes désorientations. Les histogrammes 3.9.c) et 3.9.d) illustrent uniquement les désorientations angulaires supérieur à  $15^\circ$  afin de mettre en évidence les macles de déformation générées. Nous notons une forte activation des macles mécaniques dans le cas de l'échantillon laminé à 30%. De plus, L'histogramme 3.9.c) révèle que, dans la structure hexagonale compacte, la famille des plans de macles en compression  $\{11-22\} \langle 11-2-3 \rangle$ , sont les plus présents. Nous constatons également que la fraction des joints de grains de faible désorientations représente 40% du pourcentage global. Concernant l'échantillon laminé à 60%, c'est à dire celui qui a subi plus de déformation mécanique, le pourcentage des joints de grains de faible désorientations augmente pour atteindre les 65%. Concernant les macles en traction  $\{10-12\} \langle -1011 \rangle$ , une fraction comparable a été observée pour les deux niveaux de déformation de 30% et 60%. Quant à la famille des macles en compression  $\{11-22\} \langle 11-2-3 \rangle$ , la cartographie EBSD et l'histogramme de distribution des désorientations angulaires montrent une fraction beaucoup plus faible comparée à celle de l'échantillon 30% CR. En résumé, les histogrammes de distribution des

désorientations angulaires mettent en évidence une fraction décroissante des macles mécaniques avec l'augmentation du taux de déformation. Ceci souligne que la déformation n'est plus accommodée par maclage pour les niveaux de déformations les plus élevés mais plutôt par le glissement des dislocations. Jing et al. [185] ont également observé la formation de macles de déformation pour le titane laminé jusqu'à 10% de réduction ainsi que l'apparition des grains allongés pour des taux de réduction de l'ordre de 50%. En outre, Chun et al. [186] ont montré l'apparition des macles de déformations dans le titane laminé à faible taux de réduction et la diminution de la fraction des macles mécaniques avec l'augmentation du taux de laminage.

L'examen des cartographies EBSD représentées en coloration d'orientation montrent des différences notables entre les trois échantillons laminés ayant subis différents taux de déformation. La cartographie de l'échantillon 30% CR montre un affinement de la microstructure par rapport à la taille des grains initiale de  $11 \pm 1 \mu\text{m}$ . Cet affinement de la microstructure est obtenu suite à la fragmentation de certains grains lors de la déformation par maclage. Concernant, l'échantillon laminé à 60%, la cartographie d'orientation révèle une microstructure hétérogène avec un affinement de taille de grains significatif par rapport au taux de réduction de 30%. En effet, la formation des macles mécaniques et leurs intersections entraînent la division de l'intérieur du grain et donc l'affinement de la microstructure. En outre, les grains deviennent beaucoup plus allongés le long de la direction de laminage à cause de la déformation croissante par glissement des dislocations. Cela implique que la déformation par glissement des dislocations domine la déformation par maclage pour les niveaux de déformation élevés. Ce phénomène est encore confirmé dans la cartographie de l'échantillon laminé à 85% de réduction. En effet, nous observons une microstructure hétérogène avec des gros grains allongés et des petits grains. Des bandes de cisaillement macroscopiques sont également visibles sur la cartographie 85% CR.

### **3.5 Activation des échantillons Ti50A laminés à différents taux de réduction**

Les expériences d'activation des échantillons laminés à différents taux de réduction de 30%, 60% et 85% ont été ensuite effectuées. En se basant sur les résultats présentés en figure 3.4, la température de 550°C a été sélectionnée pour réaliser les expériences d'hydrogénation. En effet, le but de cette recherche est d'étudier l'effet du taux de réduction lors du laminage sur la première hydrogénation de Ti50A. Pour ce faire, il est important de choisir une température d'essai à laquelle la cinétique d'absorption de l'hydrogène est relativement rapide. Nous précisons que l'échantillon



de titane est initialement placé dans le porte échantillon relié à l'appareil d'hydrogénation et le four est porté à une température de 550°C pendant une heure environ (le système d'hydrogénation est évacué à l'aide d'une pompe à vide pendant toute cette durée avant de lancer les expériences d'absorption de l'hydrogène). Ensuite, le mode d'hydrogénation est sélectionné et l'expérience est lancée tout en maintenant la température de 550°C durant toute l'hydrogénation. Nous rappelons que les expériences d'activation ont été conduites à la pression de 10 bars et dans les mêmes conditions pour tous les échantillons. La figure 3.10 permet la comparaison des courbes d'absorption d'hydrogène pour un échantillon brut et les échantillons laminés.

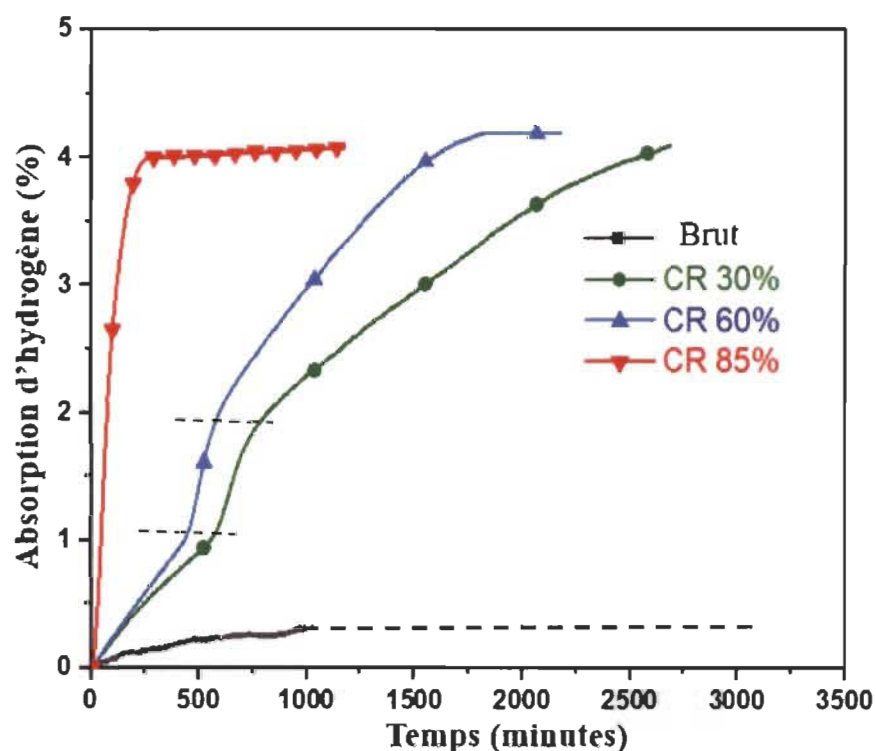


Figure 3.10 Courbes d'absorption d'hydrogène à 550°C et 10 bars de Ti50A brut et laminés

Nous remarquons que tous les échantillons laminés ont atteint la capacité d'absorption théorique du titane de 4 % massique, peu importe le taux de réduction. Par contre, il s'avère que le taux de laminage affecte considérablement la cinétique d'absorption de l'hydrogène. En effet, plus le taux de réduction augmente, plus l'absorption de l'hydrogène par l'échantillon est rapide. La cinétique d'absorption d'hydrogène la plus rapide a été enregistrée pour l'échantillon laminé à 85% de réduction. En fait, ce dernier a atteint l'absorption complète, en environ quatre heures. Par ailleurs, les échantillons laminés aux taux de réduction de 30% et 60% ont été caractérisés par une cinétique

d'hydrogénation plus lente. Nous mentionnons que la courbe d'absorption de l'échantillon brut a été arrêtée au bout de 1000 minutes (environ 16 heures) d'absorption puisque ce dernier n'absorbait pratiquement pas d'hydrogène. Les pointillés dans la figure 3.10 indique que la courbe d'absorption de l'hydrogène du titane commercial brut continue de manière linéaire jusqu'à 16 heures d'hydrogénation. Le tableau 3.3 résume les durées de l'absorption complète de l'hydrogène pour tous les échantillons laminés.

Tableau 3.3 Tableau récapitulatif des durées de l'absorption complète des échantillons laminés

Echantillon	Durée de l'absorption complète : 4% massique d'hydrogène
30% CR	42 heures
60% CR	29 heures
85% CR	4 heures

Nous constatons également l'absence de période d'incubation malgré la présence d'une couche d'oxyde à la surface des échantillons laminés observée par diffraction des rayons X en figure 3.5. La couche d'oxyde étant généralement connue comme une barrière à la diffusion de l'hydrogène dans le matériau [173]. Ceci est principalement dû à l'activation thermique de 550°C qui a été effectuée sur tous les échantillons laminés durant l'absorption de l'hydrogène.

Comme détaillé dans la section précédente, le laminage à froid entraîne la réduction de la taille des grains de titane. Cela signifie la création de nouveaux joints de grains qui peuvent servir de voie de diffusion pour les atomes d'hydrogène. Comme présentée dans la figure 3.8, la cartographie EBSD de l'échantillon laminé à 85% présente une microstructure affinée avec une fraction de joints de grains plus élevée que les échantillons laminés à faible taux de réduction. La fraction des défauts microstructuraux augmente donc avec la déformation et l'accumulation de ces défauts peut faciliter la diffusion de l'hydrogène et améliore ainsi son absorption.

En examinant les courbes d'hydrogénation de la figure 3.10, nous constatons que les échantillons laminés à 30% et 60% de réductions d'épaisseur présentent deux discontinuités : une à environ 1% massique d'hydrogène et l'autre au-dessus de 1.7 % massique d'hydrogène. Ces deux discontinuités sont marquées par des lignes discontinues dans la figure 3.10. Ces discontinuités qui correspondent aux changements de pente signalent la présence de différents types de réactions. Cette hypothèse est soutenue par le diagramme de phase Ti-H [174] illustré en figure 3.11.

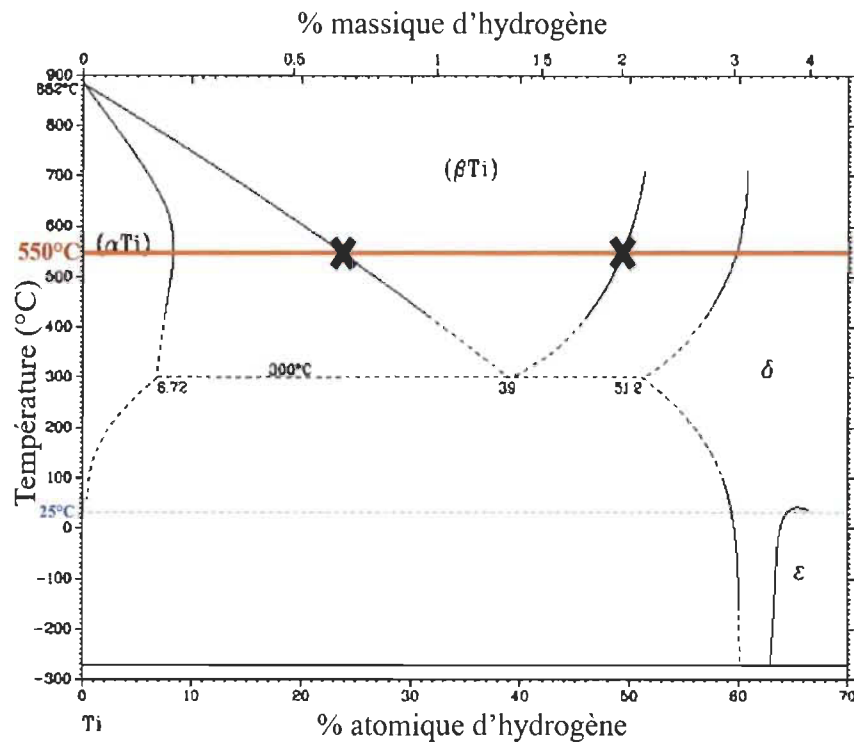


Figure 3.11 Diagramme de phase Ti-H [174]

En effet, nous remarquons qu'à la température d'hydrogénation de 550°C, la première discontinuité pourrait correspondre à la transformation complète de la phase  $\alpha$ -Ti en la phase  $\beta$ -Ti. Quant à la deuxième discontinuité, celle-ci pourrait correspondre à la nucléation de la nouvelle phase hydrure de titane  $\delta$ . Nous rappelons qu'il existe principalement deux types d'hydrures de titane qui précipitent en fonction de la composition et de la température représentée sur le diagramme de phase Ti-H :

- Hydrure  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> : la phase hydrure de titane  $\delta$ , de composition TiH<sub>x</sub> avec ( $1.6 < x < 2$ ), de structure cristalline cubique et de groupe d'espace Fm-3m (PCD 313501).
- Hydrure  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> : la phase hydrure de titane  $\epsilon$ , de structure cristalline tétragonale et de groupe d'espace I4/mmm (PCD 16121319).

En ce qui concerne l'échantillon laminé à 85%, la courbe d'absorption est continue et ne présente aucune discontinuité. Il semble n'y avoir qu'une réaction unique. Ceci pourrait s'expliquer par la rapidité relative de la réaction d'hydrogénation dans ce cas. En effet, l'échantillon atteint l'absorption complète en environ quatre heures, contrairement aux autres échantillons laminés à 30% et 60%. Cette rapidité relative de l'absorption pourrait empêcher de suivre toutes les étapes et



les réactions subies par l'échantillon lors de l'hydrogénation. Ce phénomène sera étudié en détail dans le chapitre suivant.

### **3.6 Analyse microstructurale des échantillons Ti50A laminés à différents taux de réduction après hydrogénation**

Les échantillons laminés et complètement hydrogénés ont été ensuite caractérisés microstructuralement afin d'étudier les différentes étapes de la cinétique et de comprendre les mécanismes et les réactions mises en jeu. Ces caractérisations permettront également de mieux éclaircir la différence notée en terme de cinétique d'absorption. A cette fin, les échantillons hydrurés ont été premièrement analysés par diffraction des rayons X, diffraction par rayonnement synchrotron et ensuite caractérisés par microscopie électronique à balayage en utilisant la technique de diffraction par électrons rétrodiffusés EBSD.

#### **3.6.1 Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons laminés à différents taux de réduction après hydrogénation**

Les échantillons hydrogénés à 4% massique ont été premièrement soumis à une analyse de phase à l'échelle macroscopique effectuée par DRX. Nous rappelons que les échantillons hydrogénés ont été stockés sous une atmosphère d'argon afin d'éviter toute éventuelle contamination. Les analyses DRX ont été réalisées à la surface des échantillons de titane Ti50A hydrogénés et dans les mêmes conditions utilisées lors des mesures DRX des échantillons laminés sans hydrogénation effectuées antérieurement. Les diffractogrammes des échantillons laminés après hydrogénation sont données sur la figure 3.12.

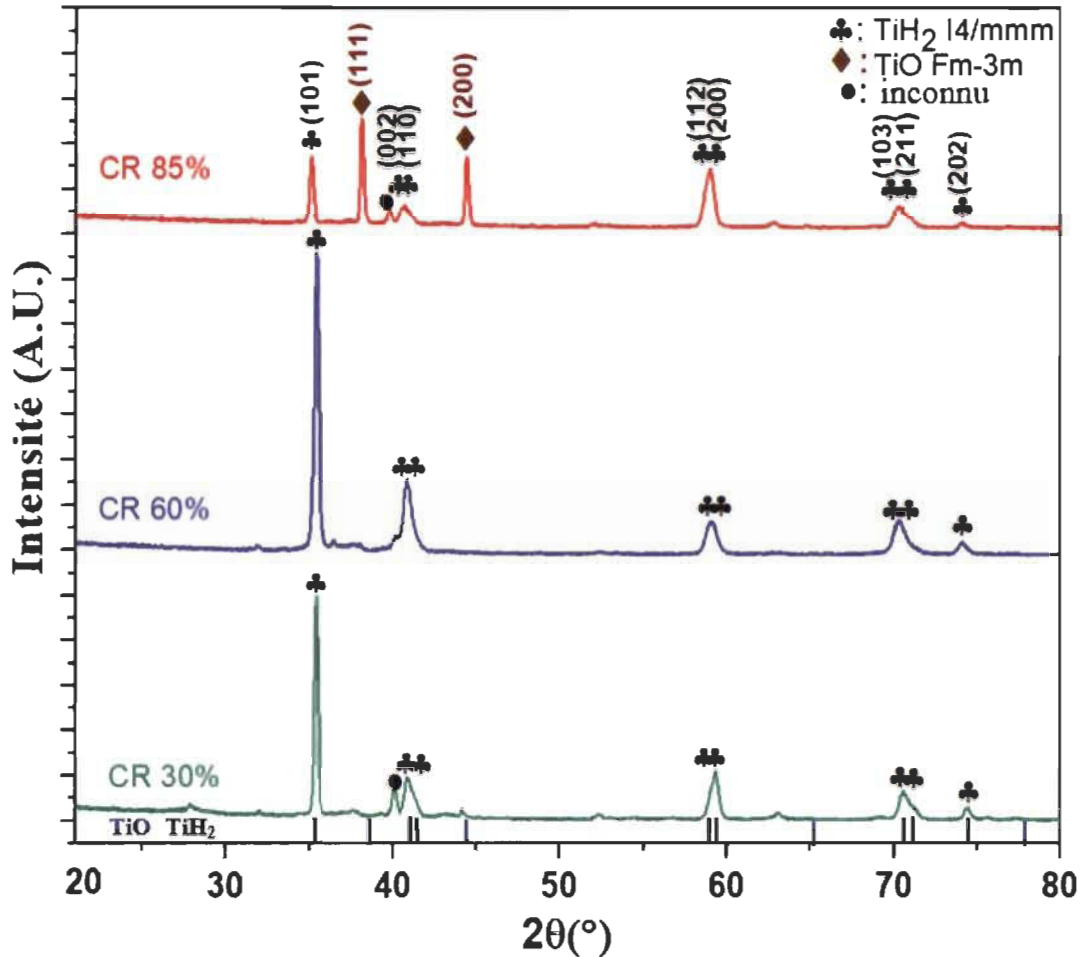


Figure 3.12 Diffractogrammes des échantillons laminés après hydrogénation

L'analyse des phases des diffractogrammes obtenus montre l'apparition d'une phase hydrure de titane  $\text{TiH}_2$  et ce pour tous les échantillons hydrogénés. Nous constatons l'apparition d'une autre phase uniquement pour l'échantillon laminé à 85% et hydrogéné. Les pics de diffraction de cette phase correspondent à la phase oxyde de titane  $\text{TiO}$  de structure cristalline cubique à face centrée (CFC) et de groupe d'espace  $\text{Fm-3m}$ . L'apparition de cette phase était prévisible puisque l'échantillon 85% CR avant hydrogénation présentait environ 10% d'oxyde de titane tel que déterminé par l'affinement Rietveld. En outre, une phase mineure semble apparaître dans tous les diffractogrammes des échantillons laminés et hydrogénés. Cependant, le nombre très limité des pics et leurs faibles intensités ont rendu l'indexation de cette phase impossible. Cette dernière pourrait être une éventuelle phase oxyde ou hydroxyde formée au moment de l'hydrogénation ou une éventuelle contamination du milieu du travail. De prime abord, la phase hydrure de titane  $\text{TiH}_2$  présente dans les échantillons laminés à différentes épaisseurs et hydrogénés semble avoir la même

structure cristalline. Compte tenu du diagramme de phase Ti-H [174], un matériau de titane entièrement hydrogéné à température ambiante, qui est à la température des mesures DRX, correspond à la phase hydrure de titane  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> de structure cristalline tétragonale et de groupe d'espace I4/mmm (PCD 1612139). D'autre part, un matériau de titane complètement hydrogéné à la température de 550°C, qui est la température de l'essai d'hydrogénation, correspond à la phase hydrure de titane  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> de structure cristalline cubique et de groupe d'espace Fm-3m. Ces deux hydrures de titane semblent correspondre aux diffractogrammes présentés en figure 3.12 [175, 176]. C'est pourquoi, nous avons effectué deux différents affinements Rietveld pour chaque échantillon laminé et hydrogéné : un premier affinement en utilisant la phase hydrure de titane tétragonale  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> (PCD 1612139) et un deuxième affinement en utilisant la phase hydrure de titane cubique  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> (PCD 313501). Le tableau 3.4 donne la valeur du facteur de spectre pondéré et la valeur de l'indicateur de la qualité d'ajustement pour chaque échantillon hydrogéné et affiné avec l'hydrure  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> et l'hydrure  $\delta$ -TiH<sub>x</sub>.

Tableau 3.4 Valeur du facteur de spectre pondéré ( $R_{wp}$ ) et valeur de l'indicateur de la qualité d'ajustement (GOF) pour tous les échantillons laminés à différents taux, hydrogénés et affinés avec  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> et  $\delta$ -TiH<sub>x</sub>

Hydrure de titane	$\epsilon$ -TiH <sub>2</sub>		$\delta$ -TiH <sub>x</sub>	
Facteurs de qualité d'ajustement	$R_{wp}$	GOF	$R_{wp}$	GOF
30% CR	22.93	2.95	26.30	3.38
60% CR	18.05	2.46	22.85	3.11
85% CR	22.61	2.82	27.58	3.44

Nous rappelons que les valeurs du facteur de spectre pondéré ( $R_{wp}$ ) et l'indicateur de la qualité d'ajustement (GOF) sont les critères d'ajustement numériques utilisés pour estimer la qualité d'un affinement Rietveld tel qu'il a été expliqué dans le chapitre 2. Plus la valeur des ajustements linéaires est basse, meilleure est l'affinement Rietveld. Les valeurs mentionnées dans le tableau 3.4 indiquent clairement que le meilleur ajustement numérique est enregistré pour l'hydrure de titane tétragonale  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> que ce soit en considérant le facteur de spectre pondéré ( $R_{wp}$ ) ou l'indicateur de la qualité d'ajustement (GOF). Ce résultat est obtenu pour les trois échantillons initialement laminés à différents taux de réduction. Ce résultat est cohérent avec le diagramme de phase Ti-H si nous prenons en considération le fait que les mesures DRX ont été conduites à température

ambiante. Le tableau 3.5 résume les paramètres cristallographiques des échantillons laminés après hydrogénation et affinés avec l'hydruire de titane  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> tel qu'estimés par l'affinement Rietveld.

Tableau 3.5 Résultats des affinements Rietveld des échantillons Ti50A laminés à froid après hydrogénation avec l'hydruire de titane  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub>. Le nombre entre parenthèses est l'erreur sur le dernier chiffre significatif.

Echantillon	Phase	Groupe d'espace	Phase [% massique]	a [Å]	c [Å]	Taille des domaines cristallins [nm]
30% CR	$\epsilon$ -TiH <sub>2</sub>	I4/mmm	100	3.1328(7)	4.4653(11)	140(20)
60% CR	$\epsilon$ -TiH <sub>2</sub>	I4/mmm	100	3.1690(4)	4.4344(7)	62(4)
85% CR	$\epsilon$ -TiH <sub>2</sub>	I4/mmm	92 (2)	3.1446(7)	4.4026(12)	91(19)
	TiO	Fm-3m	8 (2)	4.0820(8)		150(20)

Nous remarquons que l'échantillon laminé à 30% de réduction et hydrogéné présente la plus grande taille des domaines cristallins d'environ  $140 \pm 20$  nm. En ce qui concerne l'échantillon 60% CR, la taille des domaines cristallins diminue pour atteindre près de  $62 \pm 4$  nm. La taille des domaines cristallins augmente à nouveau pour arriver à environ 91 nm pour l'échantillon 85% CR hydrogéné. Il est peut-être important de souligner que même en considérant les affinements obtenus avec l'hydruire de titane cubique  $\delta$ -TiH<sub>x</sub>, l'évolution de la taille des domaines cristallins des trois échantillons suit cette même tendance.

### 3.6.2 Caractérisation par diffraction par rayonnement synchrotron des échantillons laminés à différents taux de réduction après hydrogénation

Comme il a été précisé dans la section précédente, La structure cristalline de la phase hydruire de titane formée après hydrogénation pourrait correspondre à la structure tétragonale comme à la structure cubique. Dès lors, des analyses de diffraction en utilisant le rayonnement synchrotron ont été réalisées sur les trois échantillons hydrogénés afin de confirmer la structure cristalline de l'hydruire de titane. La figure 3.13 illustre les diffractogrammes synchrotron pour l'échantillon laminé à 60% et hydrogéné.

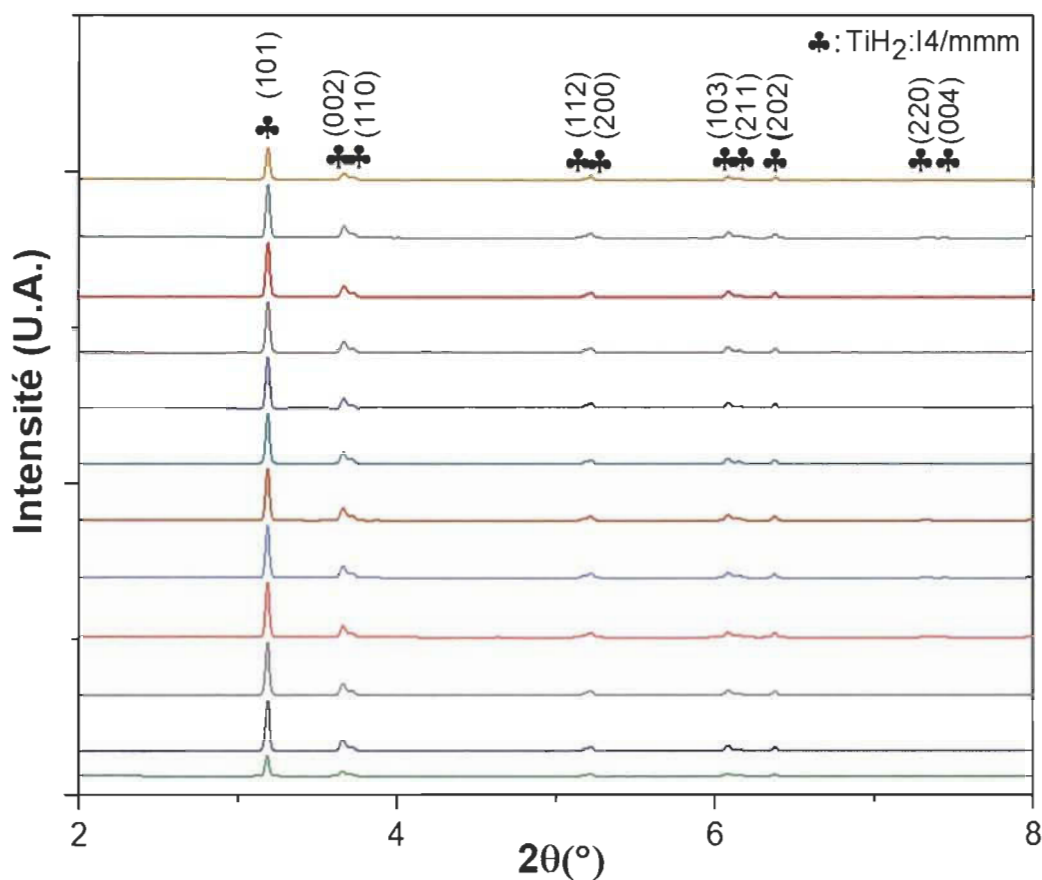


Figure 3.13 Diffractogrammes synchrotron obtenus sur toute la longueur de l'échantillon laminé à 60% et hydrogéné

Les diffractogrammes obtenus ont été réalisés sur toute la longueur de l'échantillon 60% CR hydrogéné avec un pas de déplacement de 0.5 mm tel qu'expliqué dans le schéma ci-dessous.

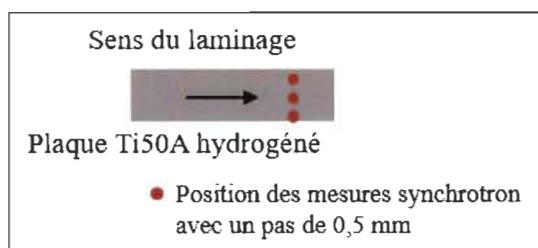


Figure 3.14 Schéma explicatif des positions des mesures synchrotron sur les plaques de titane hydrogénées

La particularité de la technique de diffraction par rayonnement synchrotron est que le faisceau traverse toute l'épaisseur de l'échantillon ce qui permet d'obtenir de l'information sur le cœur du

matériau en plus de sa surface. Ceci permet d'avoir des informations plus précises sur la structure cristalline de la phase hydrure de titane. En effet, les diffractogrammes présentés dans la figure 3.14 correspondent parfaitement à l'hydrure de titane tétragonal  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub>. Ce résultat est cohérent avec les analyses faites précédemment et la conclusion dressée. En outre, nous confirmons que la phase titane a été complètement transformée en phase hydrure TiH<sub>2</sub>. Ceci est en accord avec les courbes d'hydrogénation en figure 3.10 qui montrent une absorption complète de l'hydrogène par le Ti50A.

La même démarche a été suivie pour l'analyse des échantillons 30% CR et 85 % CR hydrogénés. Nous notons que les diffractogrammes obtenus sur toute la longueur de chaque échantillon sont identiques et correspondent à une unique phase pour chaque échantillon considéré. Dans la figure 3.15, nous présentons un seul diffractogramme pour chaque échantillon hydrogéné.

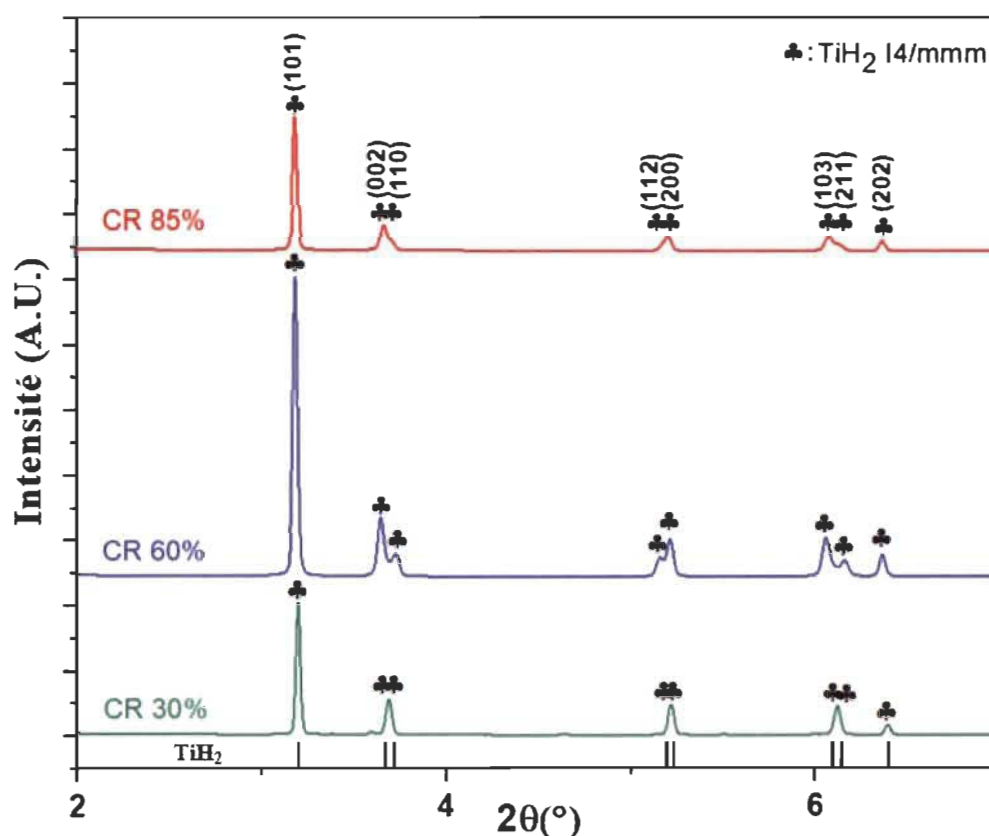


Figure 3.15 Diffractogrammes synchrotron pour les échantillons laminés après hydrogénation

Les pics de diffraction présents dans le diffractogramme de l'échantillon 85% CR hydrogéné ne pouvait correspondre qu'à la phase hydrure tétragonale  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub>. Le diffractogramme de

l'échantillon 30% CR hydrogéné, quant à lui, semble pouvoir correspondre aux deux phases hydrures cubique et tétragonale. A ce point, nous rappelons les analyses Rietveld effectuées dans la section précédente et confirmons que l'hydrure formé est bien l'hydrure de titane tétragonal  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub>.

### 3.6.3 Caractérisations microstructurales des échantillons laminés à différents taux de réduction après hydrogénation

Les échantillons Ti50A laminés à différents taux de réduction avant et après hydrogénation ont été observés par microscope électronique à balayage afin de détecter grossièrement les éventuelles modifications morphologiques et structurales. Les observations ont été faites à fort grossissement directement sur les surfaces des échantillons sans aucune préparation de surface afin d'observer l'état de surface des échantillons immédiatement après le processus de laminage et après l'hydrogénation. La figure 3.16 compare les surfaces de l'échantillon laminé à 85% avant et après hydrogénation.

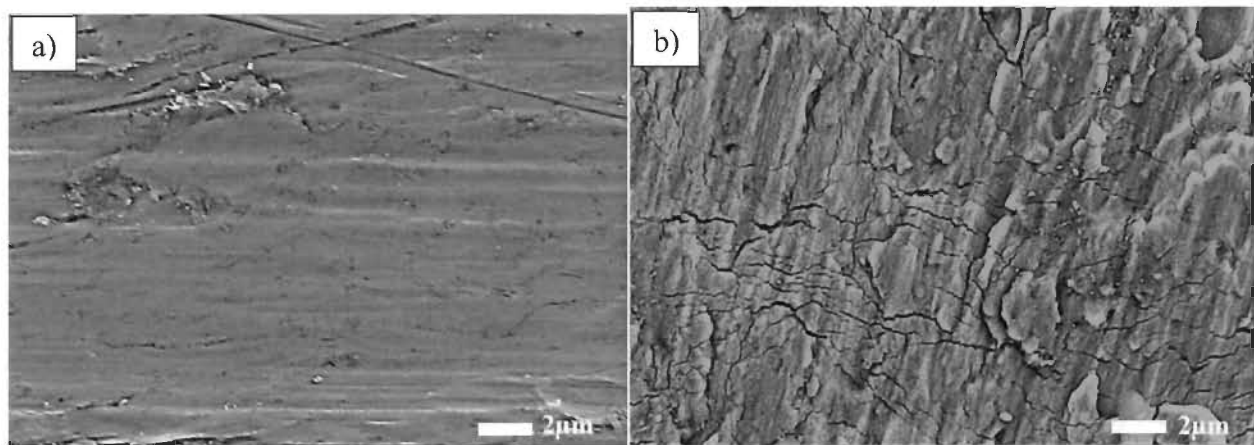


Figure 3.16 Etat de surface de l'échantillon laminé à 85% a) avant hydrogénation et b) après hydrogénation observé par microscope électronique à balayage à fort grossissement et sous électrons rétrodiffusés directement sur la surface traitée sans préparation

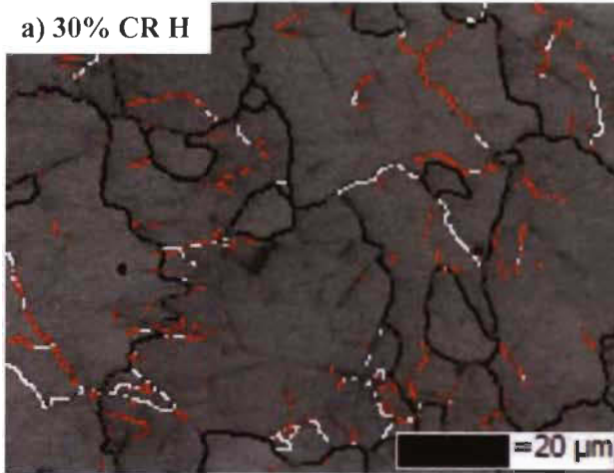
L'effet de l'hydrogénation est clairement visible dans les micrographies MEB obtenues. En effet, l'échantillon laminé à 85% avant hydrogénation ne présente pratiquement pas de fissures, à l'exception de quelques microfissures dispersées sur la surface traitée qui sont générées par le processus du laminage à froid. Par contre, l'échantillon 85% CR après hydrogénation montre une surface bien fissurée visiblement différente de la surface initiale avant hydrogénation. Ceci est dû

à l'expansion de la maille élémentaire suite à la transformation de phase de titane vers l'hydrure de titane. En fait, nous notons environ 24% d'expansion de maille entre le titane et l'hydrure de titane, ce qui provoque une fragilisation de l'échantillon qui se manifeste par une fissuration de surface de l'échantillon. En outre, des recherches ont montré que pour le titane et ses alliages, la présence d'hydrogène et d'hydrures de titane provoque la fissuration de l'alliage, sa fragilité et cause sa fracture par déformation plastique localisée [177-179]. En fait, l'hydrogène peut effectivement affecter le matériau de plusieurs façons : premièrement, l'hydrogène peut interagir avec les dislocations et les fissures internes, affectant ainsi le comportement plastique comme la génération et la mobilité des dislocations, ainsi que la formation et la croissance des fissures. Deuxièmement, l'hydrogène peut réagir avec le titane et forme la phase hydrure de titane qui est fragile et a des propriétés élastiques très différentes du réseau du titane initial [180-182].

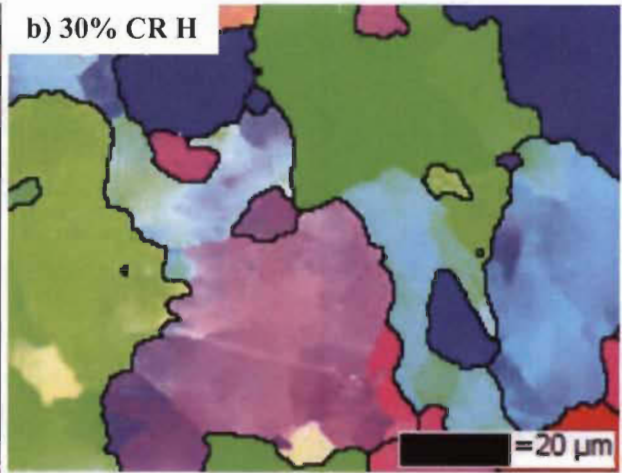
Dans le but d'étudier les microstructures des échantillons laminés après hydrogénation et d'analyser les évolutions microstructurales due à l'absorption de l'hydrogène par le Ti50A et la transformation de la phase titane Ti à la phase hydrure de titane  $\text{TiH}_2$ , des analyses EBSD ont été effectuées en coupes transverses des échantillons laminés et hydrogénés dans la région indiquée en figure 3.7. Les données EBSD acquises sont présentées sous la forme de deux cartographies pour chaque échantillon laminé et hydrogéné : une première cartographie en contraste de bande montrent les joints de grains de désorientations supérieures à  $15^\circ$  indiqués en noir, les désorientations comprises entre  $5^\circ$  et  $15^\circ$  indiquées en blanc et les désorientations comprises entre  $2^\circ$  et  $5^\circ$  en rouge. Les désorientations inférieures à  $2^\circ$  ont été exclues de l'analyse des données en raison de l'erreur expérimentale dans l'évaluation des orientations par la technique EBSD [183]. La deuxième cartographie est présentée en coloration de figure de pôle inverse selon l'axe DN. Les cartographies sont données en figure 3.17.



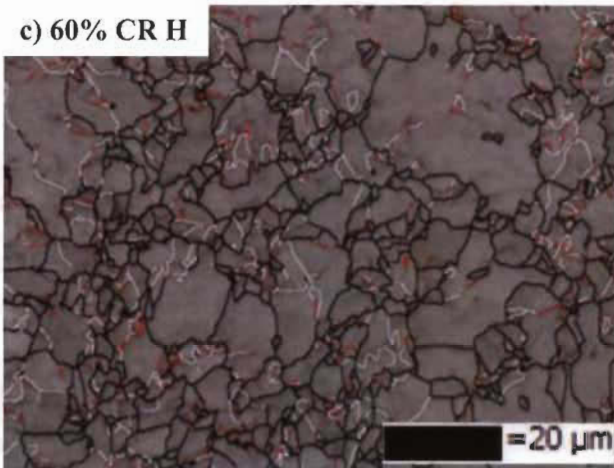
a) 30% CR H



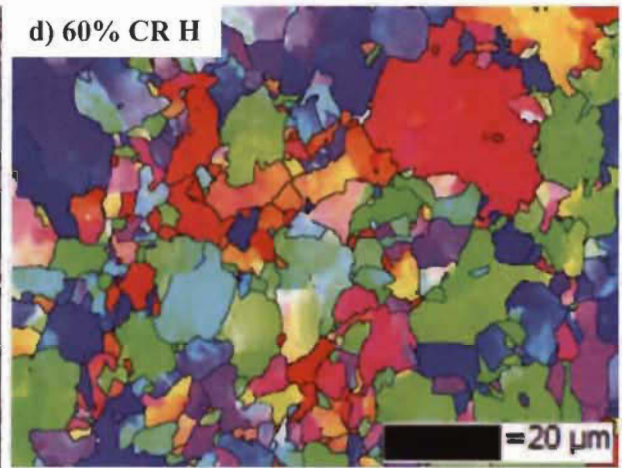
b) 30% CR H



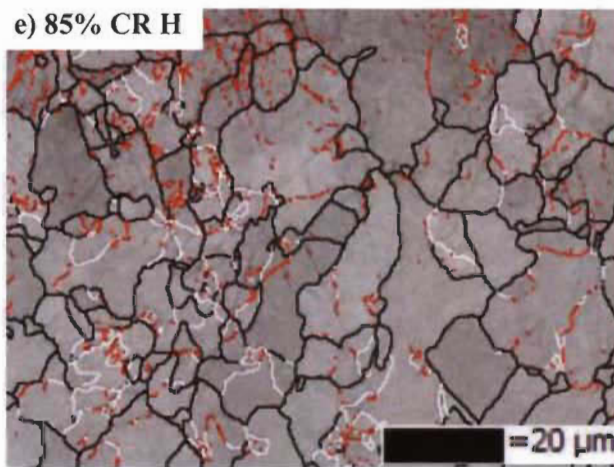
c) 60% CR H



d) 60% CR H



e) 85% CR H



f) 85% CR H

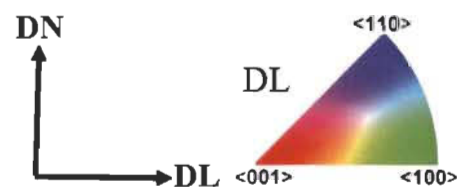
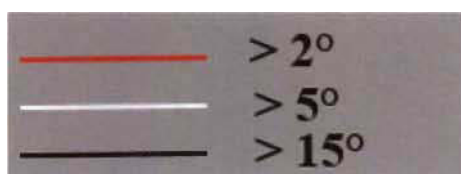
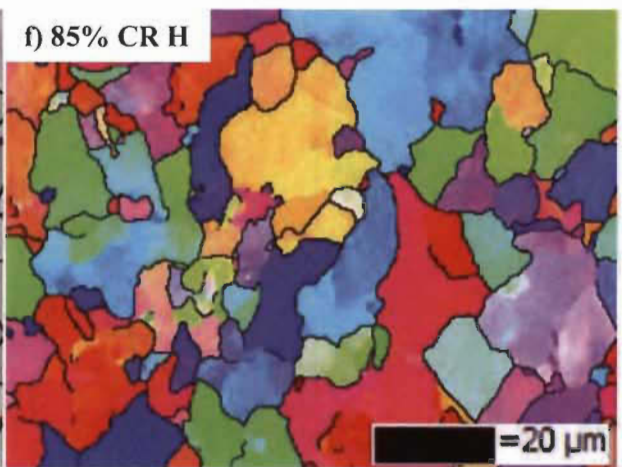


Figure 3.17 Cartographies EBSD acquises au milieu des sections transverses pour les échantillons laminés à a) 30%, c) 60% et e) 85% après hydrogénation représentées en contraste de bandes et b) 30%, d) 60% et f) 85% en coloration de figure de pôle inverse, (H : Hydrogéné)

Les cartographies de contraste de bandes illustrent une bonne qualité des clichés pour tous les échantillons laminés après hydrogénation ce qui signifie une indexation complète des cartographies EBSD acquises pour les trois échantillons hydrogénés. Dans la figure 3.8, les échantillons 60% CR et 85% CR avant hydrogénation sont caractérisés par une microstructure déformée qui a empêché l'indexation des données dans certaines zones. Cette déformation de l'échantillon n'est plus visible après hydrogénation et l'indexation de la phase hydrure de titane a été possible dans tout l'échantillon. Les joints de grains de différentes désorientations sont également présentés dans les cartographies de contraste de bandes. Nous notons la présence d'une fraction non négligeable des joints de faibles désorientations et ce pour les trois échantillons.

Les régions indexées par EBSD ont été ensuite présentées en coloration d'orientation selon l'axe DN. Nous constatons que les échantillons laminés à différents taux de réduction après hydrogénation (grains d'hydrure de titane) présentent une microstructure semblable caractérisée par une nature globulaire des grains. Comparé aux échantillons laminés avant hydrogénation (grains de titane) donnés en figure 3.8, la microstructure de la phase titane après laminage à froid est radicalement différente de celle de la phase hydrure de titane. En fait, la microstructure des grains allongés visible après laminage et avant hydrogénation n'est plus présente dans les échantillons après hydrogénation. De plus, en examinant les cartographies obtenues, nous constatons un agrandissement important de la taille des grains de l'hydrure de titane surtout pour l'échantillon 30% CR hydrogéné. Dans le but d'évaluer la taille des grains (désorientations  $> 5^\circ$ ) des échantillons laminés à différents taux de réduction et d'estimer l'accroissement visible après l'hydrogénation, les histogrammes de distributions de la taille des grains des échantillons laminés avant et après hydrogénation ont été tracés à l'aide des données numériques fournies par le logiciel ATEX. La distribution de taille des grains a été dérivée en utilisant la méthode des fractions de surface [184], afin de déterminer la nature de la distribution. Les histogrammes de distribution obtenus sont donnés en figure 3.18.

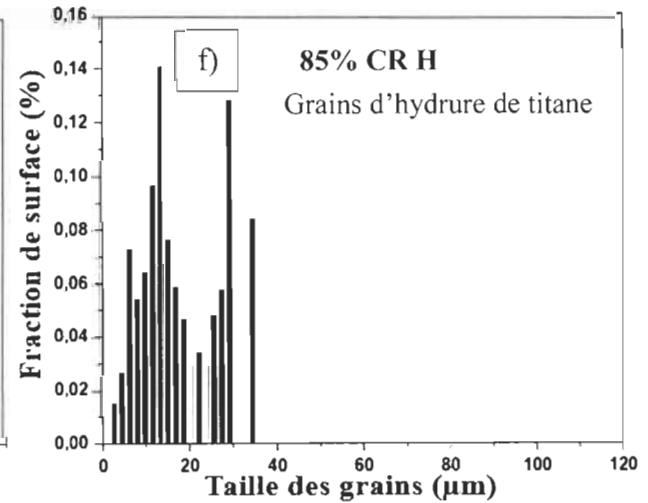
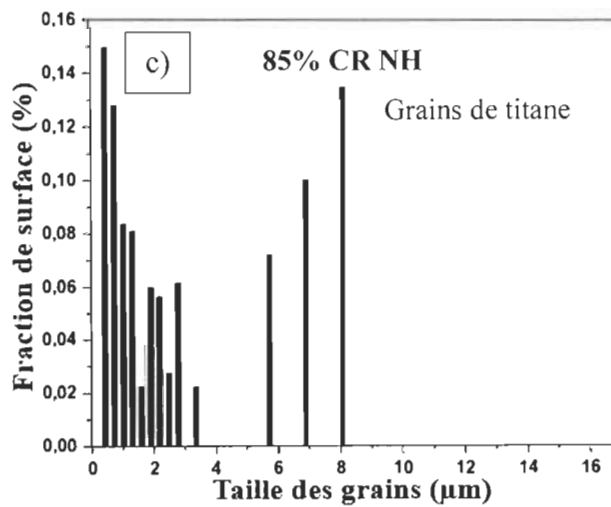
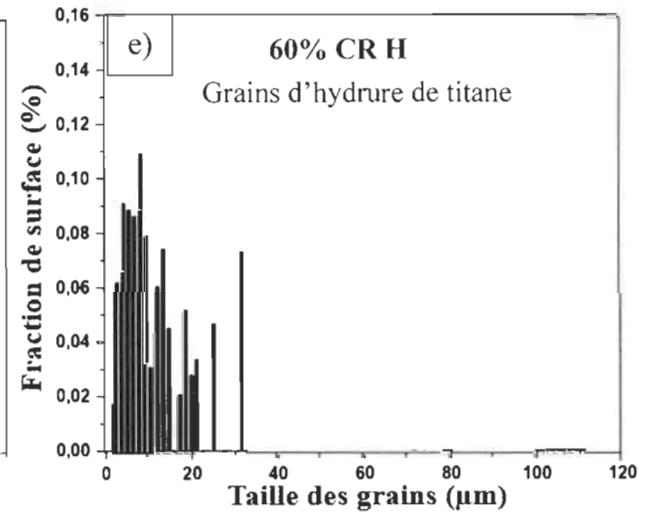
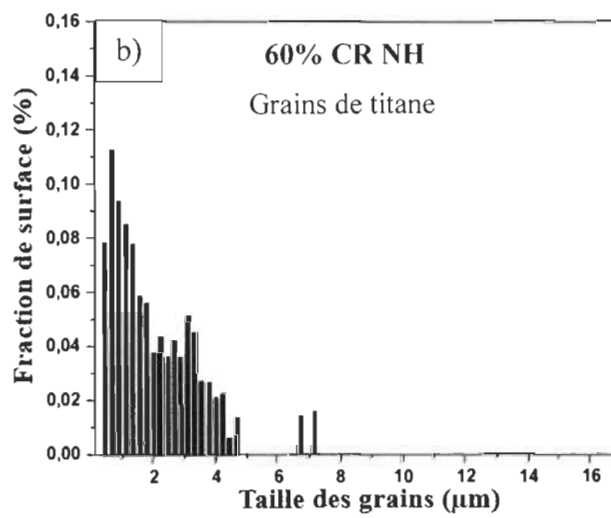
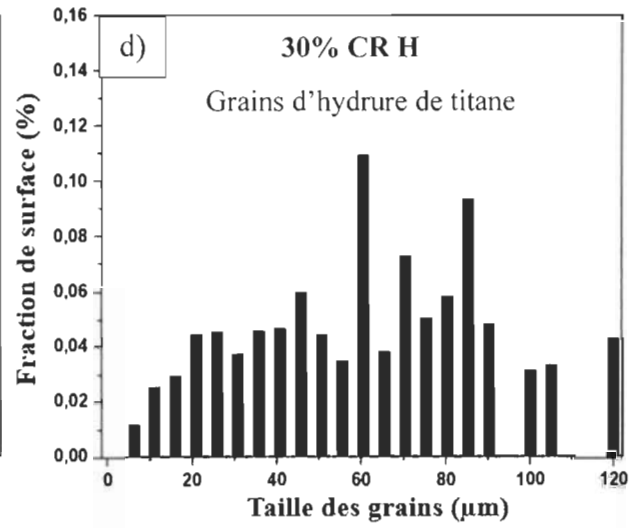
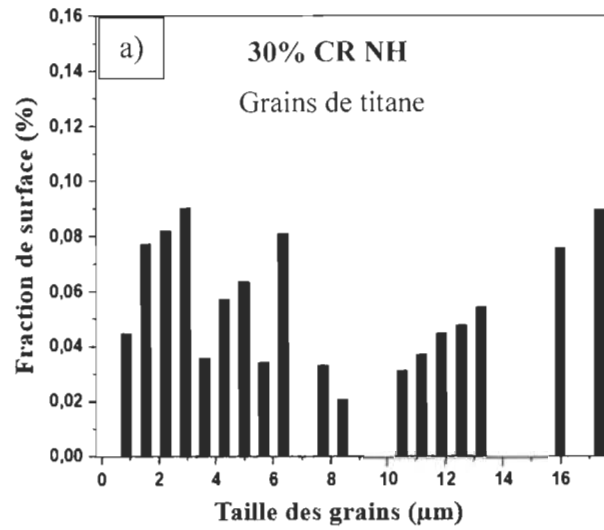


Figure 3.18 Histogrammes de distribution de la taille des grains des échantillons laminés à 30%, 60% et 85% avant hydrogénation (NH : Non Hydrogéné) et après hydrogénation (H : Hydrogéné)

Les histogrammes de distribution de la taille des grains des échantillons laminés à différents taux de réduction avant hydrogénation sont présentés en figure 3.18.a), 3.18.b) et 3.18.c). Ces histogrammes ont été tracés en utilisant une échelle de taille de grains allant jusqu'à 17  $\mu\text{m}$ , vu que la taille la plus grande qui a été enregistrée pour les échantillons avant hydrogénation est de l'ordre de 17  $\mu\text{m}$ . En ce qui concerne les échantillons laminés après hydrogénation, les histogrammes correspondants en figure 3.18.d), 3.18.e) et 3.18.f) ont été tracés en utilisant une échelle de taille de grains allant jusqu'à 120  $\mu\text{m}$ . En fait, la taille des grains après hydrogénation a considérablement augmenté et la taille la plus élevée qui a été enregistrée pour les échantillons hydrogénés est de l'ordre de 120  $\mu\text{m}$ . Il convient de mentionner que les distributions de la taille des grains ont été calculées à partir de cartographies EBSD contenant environ 1800 grains afin d'obtenir une meilleure statistique. La distribution de la taille des grains des échantillons laminés non hydrogénés semble suivre une distribution bimodale, en particulier pour les échantillons laminés à 30% et 85% de réduction. Une nette croissance de la taille des grains de la phase hydrure de titane après l'hydrogénation est observée. La distribution de la taille des grains des échantillons laminés et entièrement hydrurés semble suivre une distribution normale, mais encore avec la présence de quelques caractéristiques bimodales. La taille moyenne des grains pour chaque échantillon, considéré comme le diamètre du cercle équivalent, a été estimée à l'aide du logiciel ATEX à partir de 700 grains au minimum pour chaque échantillon et les résultats sont donnés dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 Taille moyenne des grains des échantillons laminés avant hydrogénation et après hydrogénation mesurée à l'aide du logiciel ATEX.

Echantillon	Avant hydrogénation [ $\mu\text{m}$ ]	Après hydrogénation [ $\mu\text{m}$ ]
30% CR	$7.01 \pm 2.42$	$113.16 \pm 4.51$
60% CR	$2.41 \pm 0.86$	$13.69 \pm 2.74$
85% CR	$2.96 \pm 1.37$	$27.6 \pm 2.33$

En examinant les valeurs mentionnées dans le tableau 3.6, nous remarquons que la taille moyenne des grains augmente significativement suite à l'hydrogénation, et ce pour tous les échantillons laminés à différents taux de réduction. D'après les données cristallographiques obtenues de

l'affinement Rietveld, l'augmentation de volume lors de l'hydrogénation de la maille élémentaire de titane est d'environ 24%. De ce fait, cet accroissement de la taille des grains ne peut pas s'expliquer uniquement par l'hydrogénation subite par les échantillons. Nous rappelons que les expériences d'hydrogénation des échantillons laminés ont été effectuées à la température élevée de 550°C. Ainsi, la croissance de la taille des grains est probablement due à un effet combiné de l'hydrogénation (transformation de phase) et de la température d'activation de 550°C maintenue durant tout le processus d'absorption de l'hydrogène.

### **3.7 Conclusion partielle**

Dans ce chapitre, nous avons rapporté l'effet de la variation du taux de réduction lors du laminage à froid sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène et particulièrement la cinétique d'hydrogénation du titane commercial Ti50A. Pour cela, le matériau a été d'abord laminé à froid à différents taux de réduction d'épaisseur. Ensuite, les échantillons laminés ont été hydrogénés. De plus, les échantillons Ti50A laminés avant et après hydrogénation ont été analysés moyennant plusieurs techniques de caractérisation. Les principaux résultats de l'étude conduite sont décrits ci-dessous :

- La phase oxyde de titane TiO de structure cristalline cubique à face centrée apparaît sur la surface de tous les échantillons Ti50A suite au laminage à froid. Un affinement de la microstructure est observé pour les échantillons laminés qui est dépendant du taux de réduction appliqué lors du laminage. En ce qui concerne les échantillons laminés à faible taux de réduction, la déformation est assurée par maclage. Quant aux échantillons laminés à taux de réduction élevés, c'est la déformation par glissement des dislocations qui domine. En outre, la fraction des joints de faibles désorientations augmente significativement avec le taux de réduction lors du laminage à froid.
- La température de l'hydrogénation de 550°C et la pression de 10 bars représentent le meilleur compromis pour une cinétique d'absorption d'hydrogène relativement rapide. Tous les échantillons laminés ont atteint la capacité d'absorption de l'hydrogène maximale de 4% massique d'hydrogène peu importe le taux de réduction. Par contre, le taux de laminage influe sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène : plus le taux de réduction augmente, plus l'absorption de l'hydrogène par l'échantillon est rapide. La cinétique d'absorption la plus rapide a été enregistrée pour l'échantillon laminé à 85% de réduction.

- L'hydrogène absorbé réagit avec le titane pour former l'hydruire de titane de structure cristalline tétragonale  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub>. Les échantillons hydrogénés ont été caractérisés : une fissuration de surface due à l'expansion de la maille de titane après la transformation de phase du titane vers l'hydruire de titane a été observée. La microstructure des échantillons après hydrogénation est caractérisée par une nature globulaire des grains. Un agrandissement important de la taille des grains de l'hydruire de titane a été également constaté par rapport à la taille initiale des grains de titane. Cet accroissement de la taille des grains est dû à un effet combiné de l'hydrogénation (transformation de phase) et de la température d'activation. Une étude de l'influence de la température pourrait être envisagée pour dissocier la contribution de ces deux facteurs.

## **CHAPITRE 4**

### **Effet de la vitesse du laminage lors du laminage à froid sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène**

---

#### **4.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous rapportons l'étude de l'effet de la vitesse de déformation lors du laminage à froid sur le titane commercial pur Ti50A et par conséquent son impact sur la cinétique de la première absorption de l'hydrogène par le titane. Dans une première partie, l'effet de la variation de la vitesse de laminage sur la déformation du titane Ti50A a été étudié. Pour ce faire, les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin de déterminer les différentes phases formées et de mesurer la texture générée par le processus du laminage à froid dans les différents échantillons. Ces échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage et entre autre à l'aide de la technique de diffraction d'électrons rétrodiffusés EBSD dans le but d'étudier l'impact de la vitesse de laminage sur la microstructure du titane commercial Ti50A. Ensuite, l'hydrogénation de ces échantillons laminés à différentes vitesses de déformation a été effectuée et les courbes correspondantes ont été présentées. Le comportement des échantillons laminés en terme de capacité de stockage et de cinétique d'absorption de l'hydrogène a été analysé. Finalement, les échantillons Ti50A laminés à différentes vitesses de déformation après hydrogénation ont été caractérisés. Les phases formées ont été examinées par diffraction des rayons X couplé à une analyse cristallographique effectuée par la méthode de l'affinement Rietveld. Les microstructures des échantillons laminés après hydrogénation ont été également caractérisées afin d'étudier l'effet de la variation de la vitesse de laminage sur l'hydrogénation du titane commercial pur Ti50A.

#### **4.2 Effet de la vitesse de déformation lors du laminage à froid sur le titane commercial Ti50A**

L'effet de la variation de la vitesse de déformation lors du laminage à froid sur le titane commercial Ti50A a été examiné. Les plaques de titane brut ont été laminées à différentes vitesses de rotation des rouleaux allant de 1 tr/min jusqu'à 16 tr/min avec des vitesses intermédiaires de 4 tr/min et 8



tr/min. Le taux de réduction était de l'ordre de 77% pour tous les essais de laminage effectués. Le laminage à froid a été réalisé à l'air et à température ambiante. La figure 4.1 montre les photographies des échantillons de titane Ti50A brut et laminés à froid à différentes vitesses de déformation.

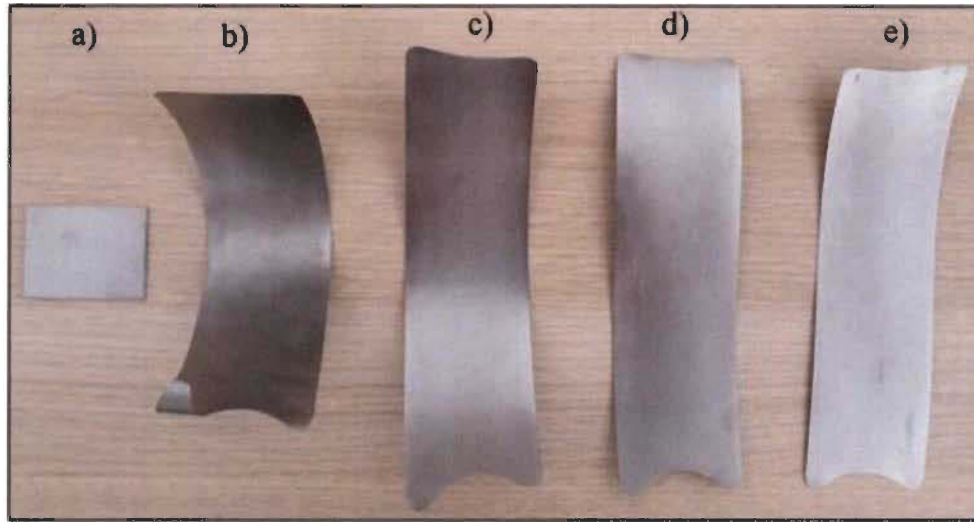


Figure 4.1 Photographies des échantillons de titane Ti50A a) brut et après laminage à froid jusqu'à 77% de réduction à la vitesse de déformation de b) 1 tr/min c) 4 tr/min, d) 8 tr/min et e) 16 tr/min

Les photographies montrent que plus la vitesse de laminage augmente, plus la plaque de titane devient droite. Ceci est directement lié à la durée de laminage pour chaque vitesse de déformation. En effet, le laminage à la plus faible vitesse de déformation de 1 tr/min se produit lentement ce qui donne le temps à la plaque de titane d'épouser la forme des rouleaux du laminoir utilisé. Inversement, le laminage à froid à 16 tr/min se fait très rapidement, ce qui en résulte la forme droite de la plaque après laminage à froid. Les surfaces des échantillons de titane laminées sont relativement lisses et brillantes. Les bords sont comparativement moins lisses que les surfaces supérieures et inférieures. Il convient de noter que les différentes formes des plaques de titane sont principalement dues à l'écrouissage subi par les plaques suite à la déformation mécanique produite par le laminage. La multiplication et l'enchevêtrement des dislocations lors du laminage à froid sont les principaux mécanismes physiques responsables de l'écrouissage obtenu [193]. Nous avons constaté que la température de la plaque de titane augmente légèrement lors de laminage à froid. C'est pourquoi, des mesures de température ont été effectuées sur les plaques de titane laminées à



différentes vitesses de déformation à l'aide d'un thermomètre infrarouge numérique étalonné. Les valeurs de température mesurées sont listées dans le tableau 4.1

Tableau 4.1 Températures des plaques de titane Ti50A lors de laminage à froid à différentes vitesses de déformation

Vitesse de laminage	Température de la plaque après laminage [°C]
Brut	$26 \pm 2$
1 tr/min	$29 \pm 3$
4 tr/min	$31 \pm 2$
8 tr/min	$32 \pm 3$
16 tr/min	$34 \pm 3$

Il faut souligner que pour chaque échantillon laminé, la température a été mesurée après chaque passe jusqu'à l'obtention du taux de réduction de 77%. La température mentionnée dans le tableau 4.1 est la température maximale qui a été trouvée en considérant toutes les mesures après chaque passe. Nous notons une élévation maximale de température de l'ordre de 8 °C et qui a été enregistrée dans le cas de l'échantillon laminé à la vitesse de déformation la plus élevée de 16 tr/min.

#### **4.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation**

Les phases présentes dans les échantillons de titane laminés à différentes vitesses de déformation ont été identifiées en utilisant la technique de diffraction des rayons X. Nous notons que les diffractogrammes ont été mesurés dans les mêmes conditions et directement sur les surfaces des échantillons laminés. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en figure 4.2.

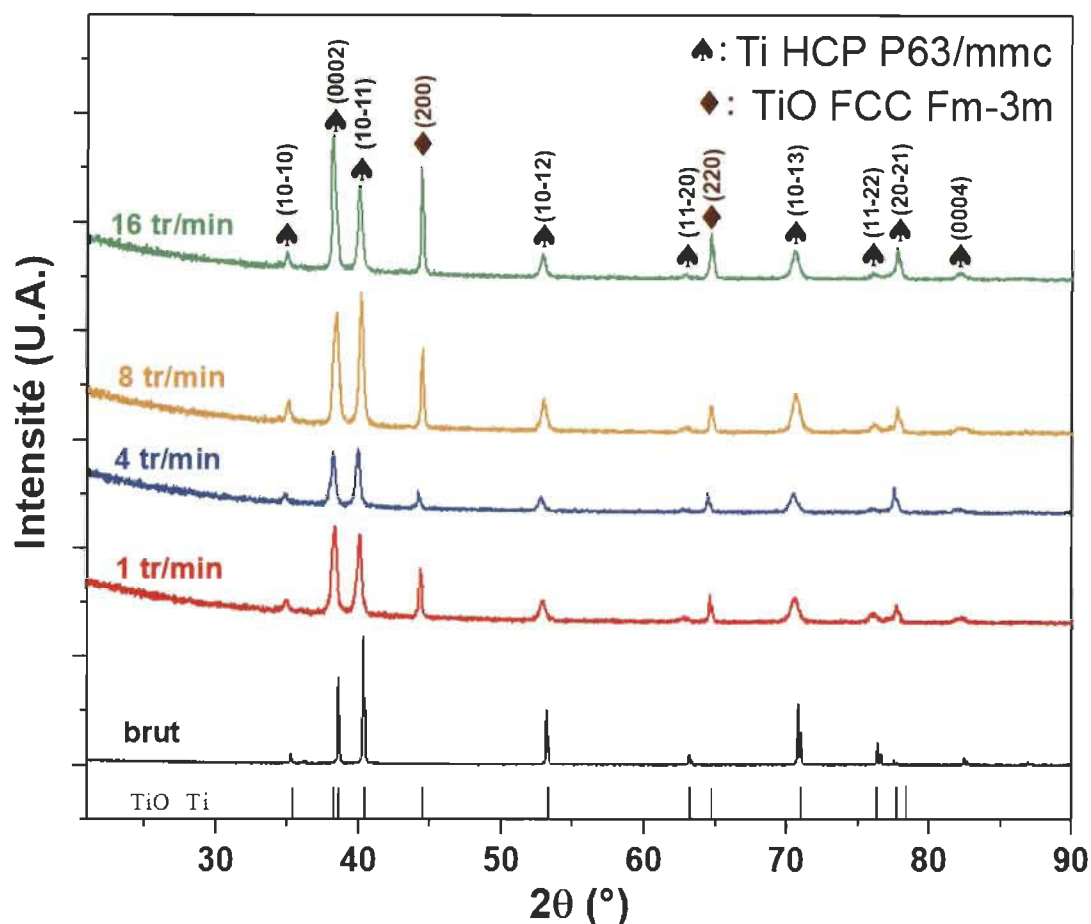


Figure 4.2 Diffractogrammes des échantillons laminés à différentes vitesses de laminage avant hydrogénation

La figure 4.2 illustre les diffractogrammes des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation. Nous observons une augmentation de l'intensité du pic de diffraction (0002) de la phase titane-alpha qui devient très prononcée pour l'échantillon laminé à la vitesse de laminage la plus élevée de 8 tr/min. La phase d'oxyde de titane TiO de structure cristalline cubique (PCD 541385) a été également identifiée sur les diffractogrammes des différents échantillons laminés. L'intensité du pic de diffraction (200) de cette phase semble augmenter avec la vitesse de laminage (exception faite pour l'échantillon laminé à 4 tr/min). L'échantillon laminé à la vitesse de déformation la plus élevée (16 tr/min) présente le pic le plus intense. Les affinements Rietveld ont été effectués sur ces échantillons laminés à froid afin d'évaluer les paramètres cristallographiques des phases présentes. Le tableau 4.2 résume les données relatives aux phases présentes dans les échantillons laminés.

Tableau 4.2 Résultats des affinements Rietveld des échantillons Ti50A brut et laminés à froid à différentes vitesses de laminage avant hydrogénation. Le nombre entre parenthèses est l'erreur relative sur le dernier chiffre significatif.

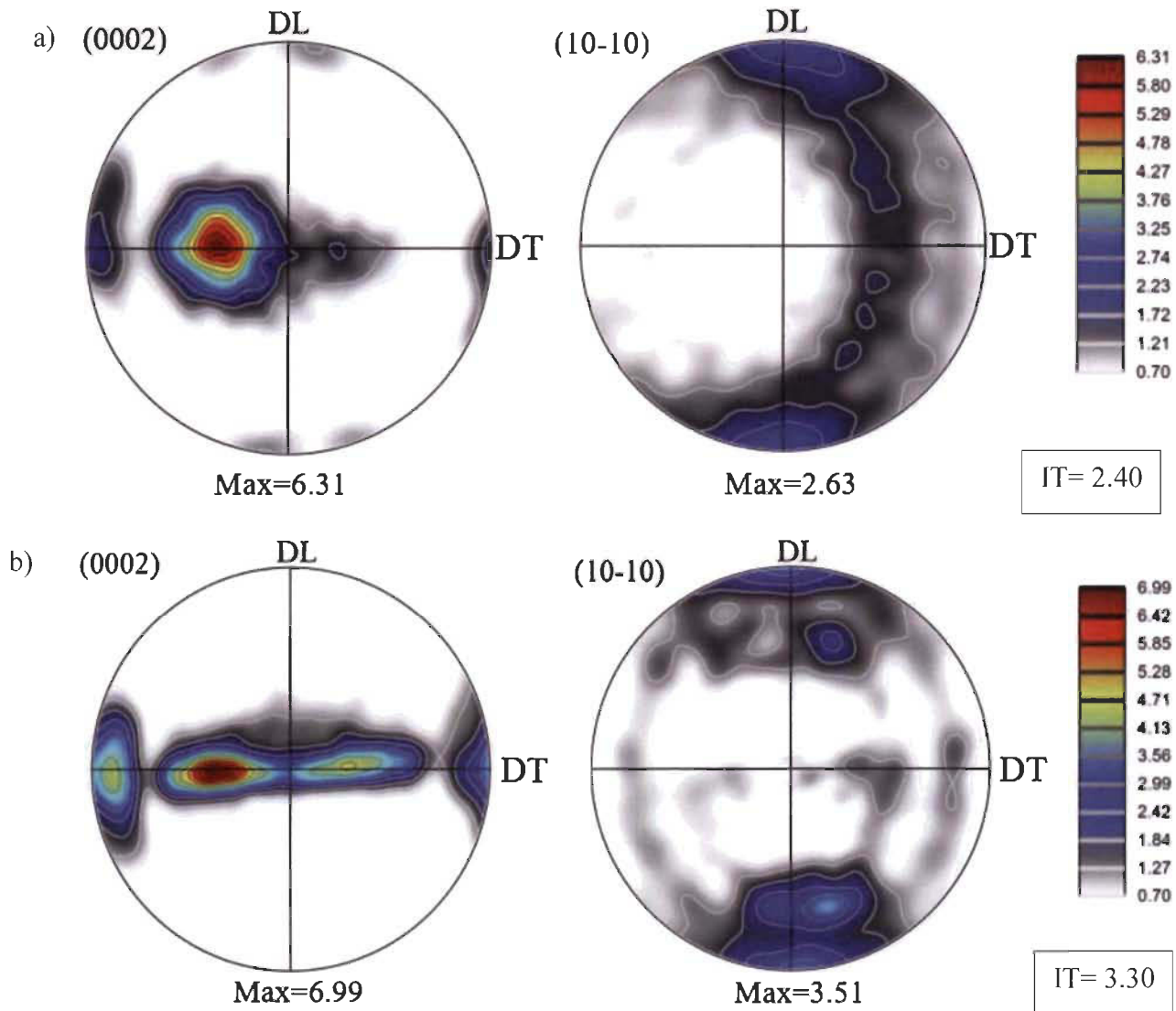
Vitesse de laminage	Phase	Phase [% massique]	a [Å]	c [Å]	Taille des domaines cristallins [nm]
Brut	Ti	100	2.95(3)	4.68(3)	340 (8)
1 tr/min	Ti	78 (5)	2.9490(4)	4.6776(5)	30 (11)
	TiO	22 (5)	4.0670(3)		69 (6)
4 tr/min	Ti	73 (2)	2.9508(4)	4.6783(5)	24 (5)
	TiO	27 (2)	4.0694(3)		57 (6)
8 tr/min	Ti	66 (7)	2.9491(3)	4.6763(6)	23 (4)
	TiO	34 (7)	4.0691(4)		103 (14)
16 tr/min	Ti	54 (7)	2.9486(2)	4.6815(3)	27 (4)
	TiO	46 (7)	4.0646(2)		100 (6)

L'affinement Rietveld a montré la présence d'une proportion non négligeable de la phase d'oxyde de titane TiO pour tous les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation. En outre, le pourcentage de l'oxyde de titane présent augmente avec la vitesse de laminage utilisée. L'échantillon laminé à 1 tr/min présente environ  $22 \pm 5$  % d'oxyde de titane. La quantité de l'oxyde de titane augmente jusqu'à atteindre  $46 \pm 7$  % pour l'échantillon laminé à 16 tr/min. En ce qui concerne les tailles des domaines cristallins de titane, nous constatons qu'elles sont pratiquement du même ordre de grandeur pour les différentes vitesses de laminage utilisées. A l'inverse, la taille des domaines cristallins de l'oxyde de titane TiO est relativement petite pour les échantillons laminés aux faibles vitesses de déformation de 1 tr/min et 4 tr/min. En effet, la taille des domaines cristallins de TiO pour l'échantillon laminé à 1 tr/min et 4 tr/min est de l'ordre de  $69 \pm 6$  nm et  $57 \pm 6$  nm respectivement. En revanche, leur taille augmente pour atteindre environ 100 nm pour les échantillons laminés à des vitesses de déformation plus élevées de 8 tr/min et 16 tr/min.

#### 4.2.2 Analyse de la texture des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation

La texture des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation a été mesurée par la technique de diffraction des rayons X afin d'étudier l'effet de la vitesse de laminage sur l'évolution

de la texture du titane commercial Ti50A et son éventuel impact sur l'hydrogénation par la suite. Les figures de pôles incomplètes directement obtenues à partir des mesures de diffraction des rayons X ont été corrigées et normalisées à l'aide du logiciel ATEX [163]. La figure 4.3 illustre les figures de pôles (0002) et (10-10), caractéristiques de la structure hexagonale, pour chaque échantillon laminé ainsi que pour l'échantillon brut.



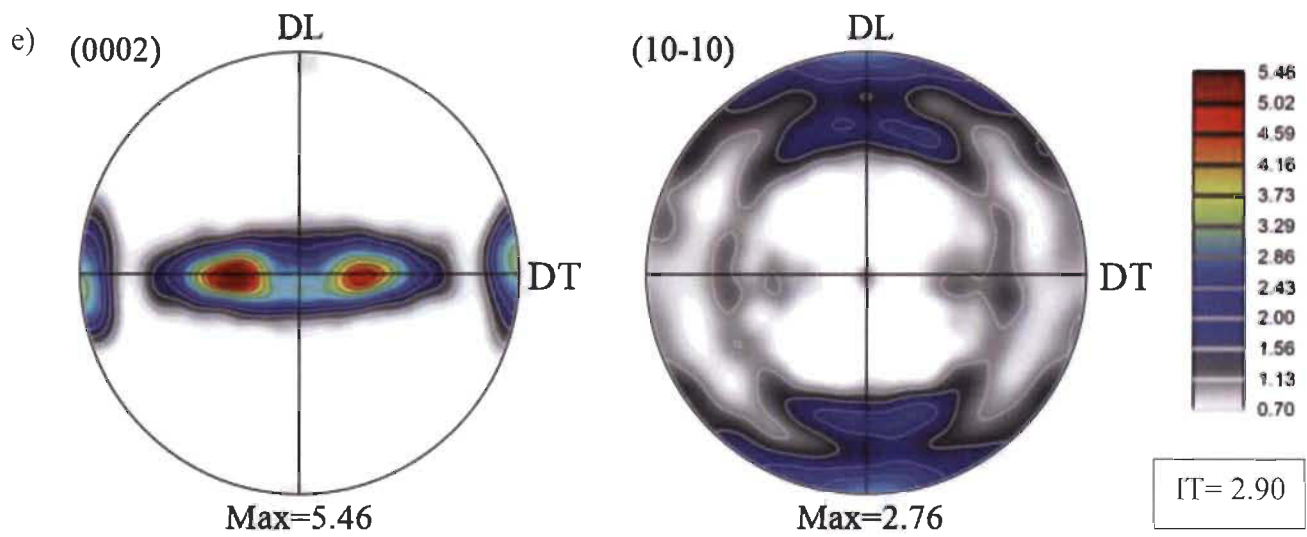
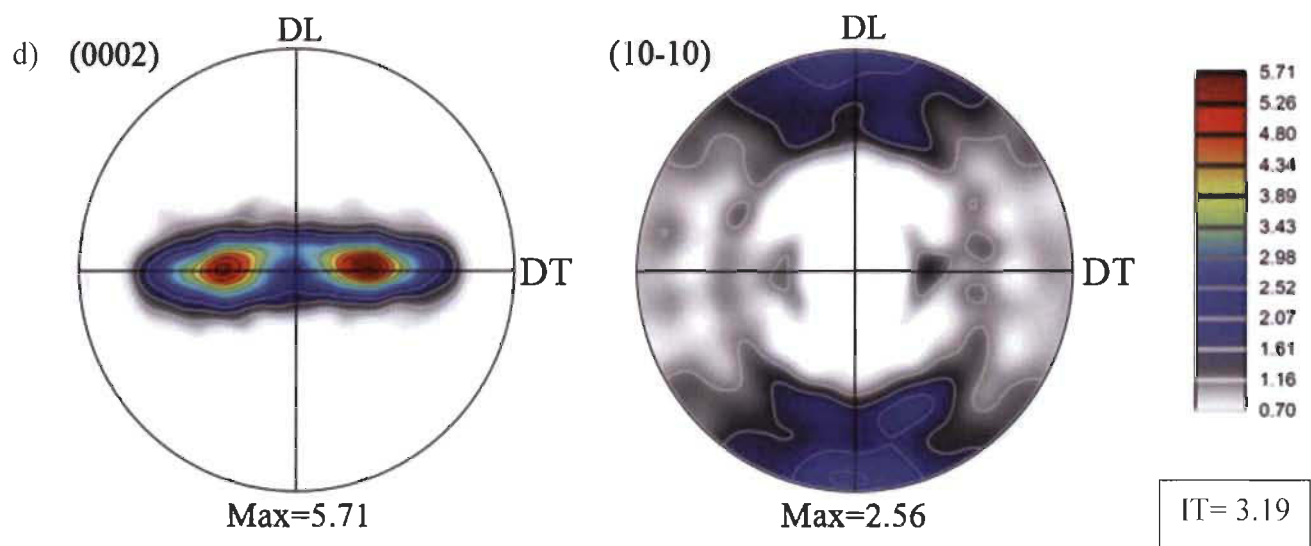
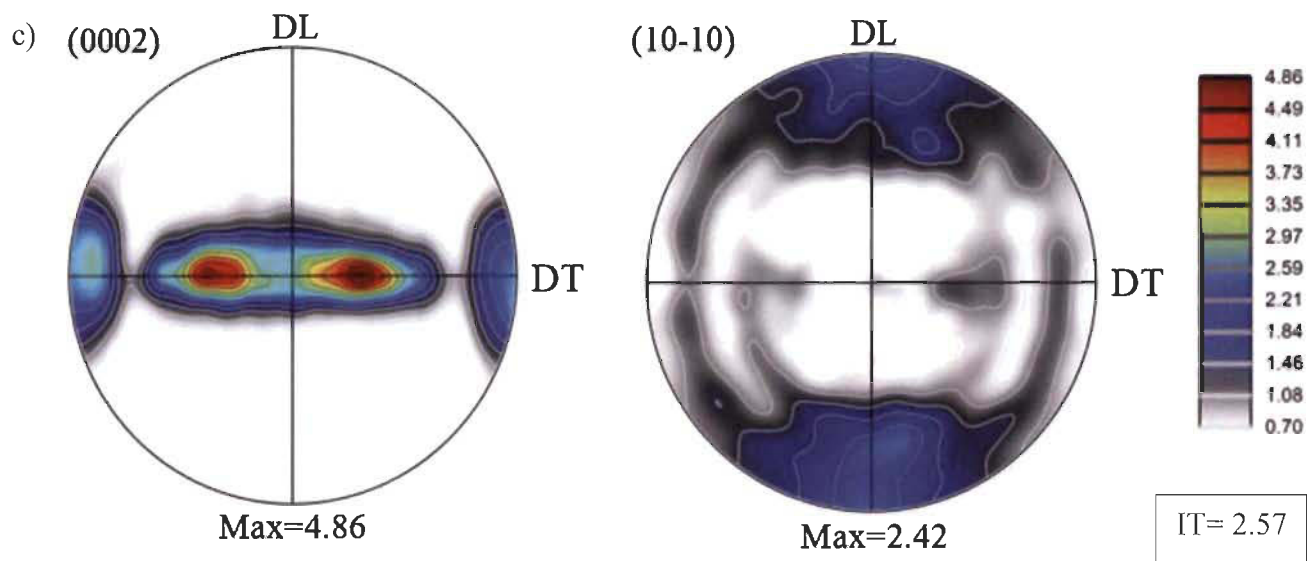


Figure 4.3 Figures de pôles recalculées obtenues par diffraction des rayons X de a) l'échantillon brut et l'échantillon laminé à b) 1 tr/min, c) 4 tr/min, d) 8 tr/min et e) 16 tr/min (Max : intensité maximale du pôle, DL : Direction de Laminage, DT : Direction Transverse, IT : Indice de Texture)

Le matériau de départ (Figure 4.3.a) présente initialement une texture basale divisée répartie autour de la direction transverse (DT). Nous rappelons que la plaque de titane telle que reçue par le fournisseur a été préparée par laminage à chaud.

D'après la figure 4.3, les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation présentent une texture de laminage typique du titane-alpha caractérisée par deux composantes (pôles) inclinées à  $\pm 35^\circ$  de la direction normale (DN) à la direction transverse (DT) [165, 186, 190, 194]. La figure de pôle (0002) révèle une distribution bimodale des pôles basaux. L'intensité maximale de ces derniers est observée parallèlement à la direction normale (DN). Contrairement à la distribution des pôles basaux, les intensités maximales des pôles prismatiques visibles dans la figure de pôle (10-10), bien que peu fortes, ont été trouvées le long de la direction de laminage.

En outre, nous constatons que les figures de pôles (0002) et (10-10) sont devenues plus symétriques à partir de la vitesse de laminage de 4 tr/min.

Nous notons que les indices de textures des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation sont plus au moins du même ordre de grandeur et indiquent une texture peu intense. Nous concluons que la texture du titane commercial Ti50A n'a pas été sensiblement affectée par la vitesse de laminage.

#### **4.2.3 Caractérisations microstructurales des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation**

Les échantillons Ti50A laminés au même taux de réduction de 77% et à différentes vitesses de laminage ont été observés par microscope électronique à balayage couplé à un détecteur EBSD. Comme il a été montré dans le chapitre précédent, les micrographies MEB des échantillons laminés avant hydrogénation présentent une forte déformation due au procédé de laminage à froid qui ne permet pas la visualisation des détails des microstructures et l'observation des grains de titane laminé. C'est pourquoi, nous avons effectué des analyses de diffraction par électrons rétrodiffusés sur ces échantillons dans le but de révéler et d'analyser les microstructures générées par les

différentes vitesses de laminage. Les échantillons laminés à la faible vitesse de 1 tr/min et à la vitesse élevée de 16 tr/min ainsi qu'à la vitesse intermédiaire de 4 tr/min ont été choisis pour effectuer les acquisitions EBSD sur les échantillons Ti50A avant hydrogénation. Il convient de mentionner que nous avons gardé les mêmes conditions expérimentales utilisées dans le chapitre précédent en ce qui concerne les analyses EBSD. En fait, les cartographies ont été réalisées en section transverse des échantillons laminés et le pas d'acquisition utilisé lors des analyses EBSD est de 50 nm. La figure 4.4 montre les cartographies obtenues représentées en contraste de bandes et en coloration d'orientation (figure de pôle inverse selon la direction de laminage – IPF(DL)) pour chaque échantillon laminé avant hydrogénation.



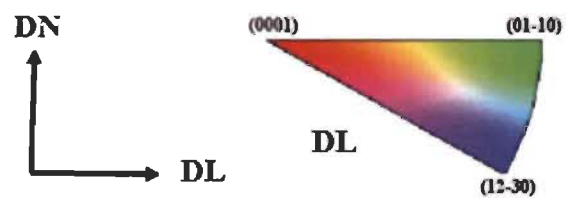
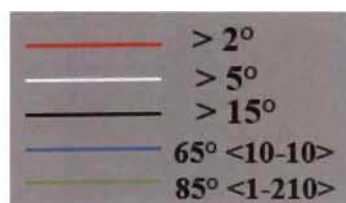
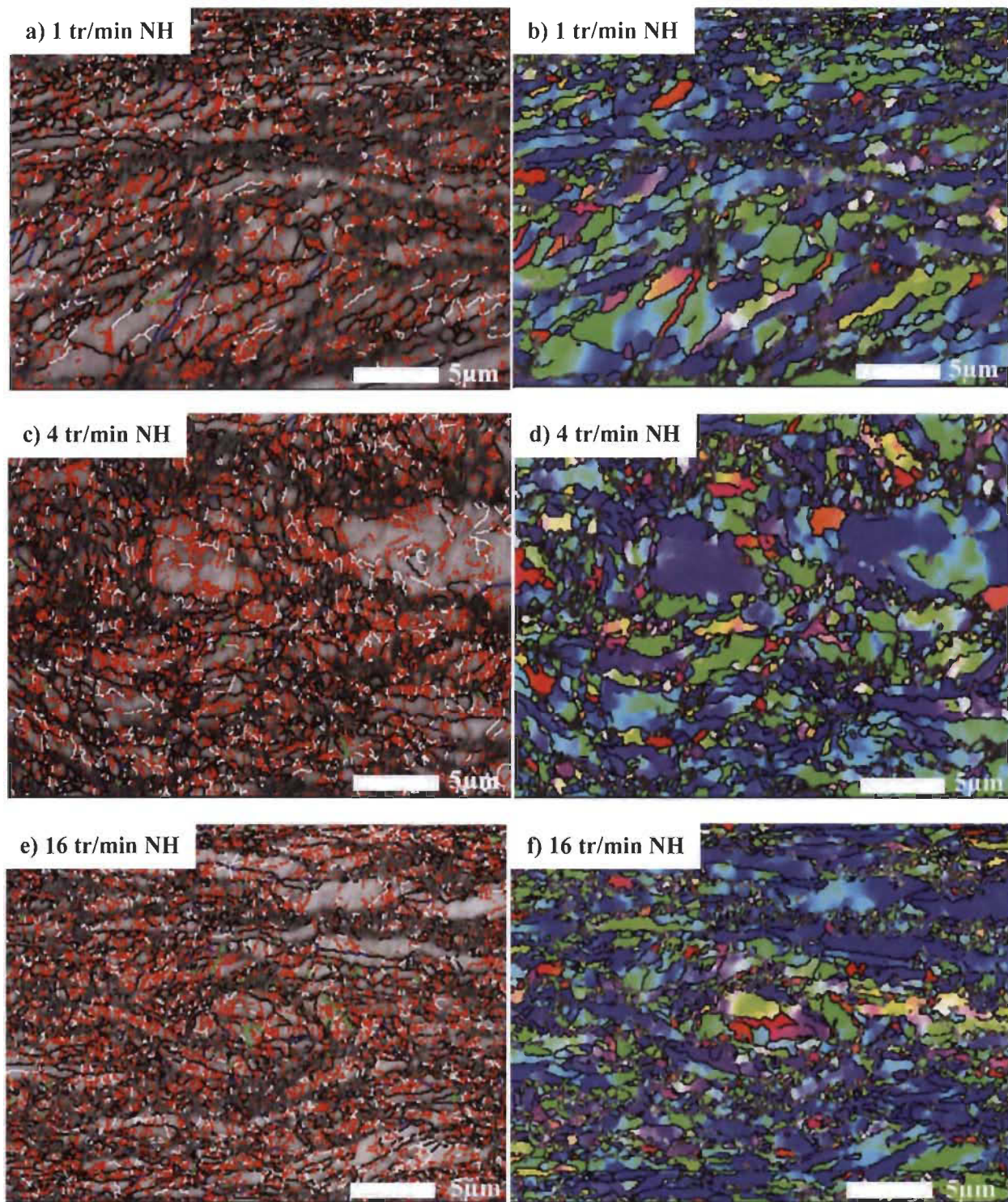




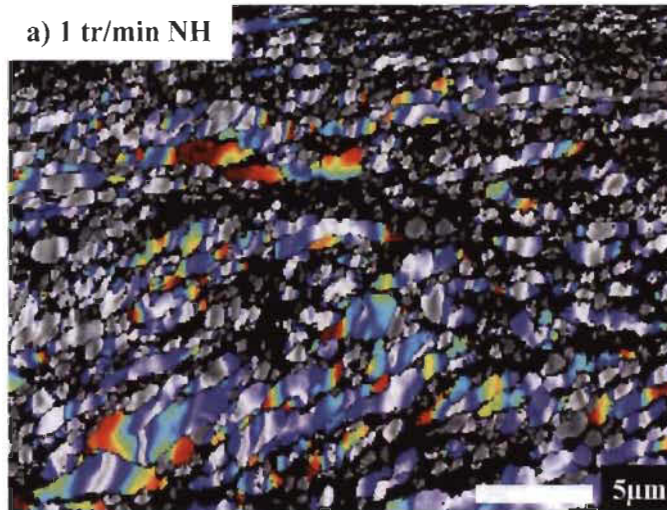
Figure 4 4 Cartographies d'orientation EBSD acquises au milieu des sections transverses pour les échantillons laminés à a) b) 1 tr/min, c) d) 4 tr/min et e) f) 16 tr/min représentées en contraste de bande et les relations d'orientation des macles  $85^\circ \langle 1-210 \rangle$  et  $65^\circ \langle 10-10 \rangle$  et en coloration de figure de pôle inverse, (NH : Non Hydrogéné)

Les joints de faibles et de fortes désorientations ainsi que les joints de macles de déformation ont été détectés et représentés en différentes couleurs sur les cartographies de contraste de bandes des échantillons laminés en utilisant le logiciel HKL Channel 5. Nous considérons les joints de fortes désorientations ceux dont les désorientations angulaires sont supérieures à  $15^\circ$  [165], représentés en couleur noire sur les cartographies. Les joints de faibles désorientations sont présentés en couleur rouge (désorientation comprises entre  $2$  et  $5^\circ$ ) et blanche (désorientation comprises entre  $5$  et  $15^\circ$ ).

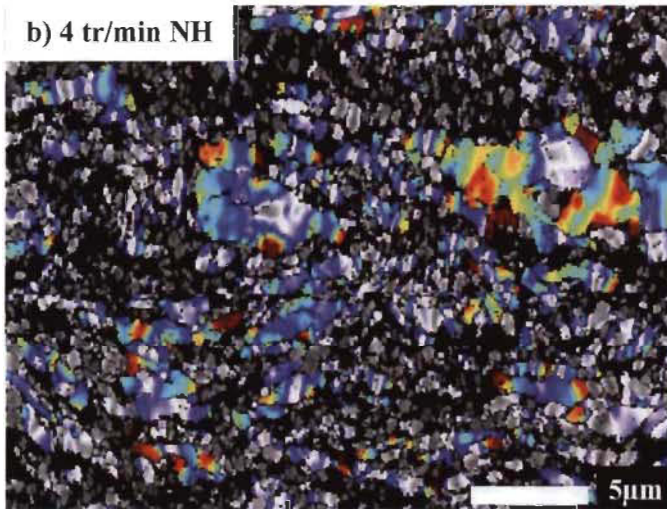
Les acquisitions EBSD indiquent la présence de la structure hexagonale relative à la phase titane alpha. Les cartographies de contraste de bandes montrent une qualité moyenne des clichés de diffraction et ceux pour les trois échantillons analysés. Ceci est dû à la déformation mécanique induite par le laminage à froid jusqu'au taux de réduction de 77%.

Nous avons également présenté les joints de macles en traction  $\{10-12\} \langle -1011 \rangle$  et les joints de macles en compression  $\{11-22\} \langle 11-2-3 \rangle$  en couleur bleue et verte, respectivement sur les cartographies de contraste de bandes. Nous constatons que la quantité de ces macles mécaniques est très faible et ce pour les trois échantillons laminés à différentes vitesses. Ceci est en accord avec nos résultats précédents qui indiquent qu'à un taux de déformation élevé, la déformation mécanique induite dans les matériaux n'est plus accommodée par maclage. Nous rappelons que le taux de réduction dans ce cas est de l'ordre de 77% pour les trois échantillons analysés. En revanche, les trois cartographies montrent une fraction très importante des joints de faible désorientations et surtout ceux dont la désorientation angulaire est entre  $2^\circ$  et  $5^\circ$  (très faibles désorientations). Dans le but de mettre en évidence les désorientations angulaires inférieure à  $15^\circ$ , c'est à dire les désorientations intragranulaires dans notre cas, nous avons tracé les cartographies de désorientations intragranulaires à l'aide du logiciel ATEX. Les cartographies correspondantes sont données en figure 4.5.

a) 1 tr/min NH



b) 4 tr/min NH



c) 16 tr/min NH

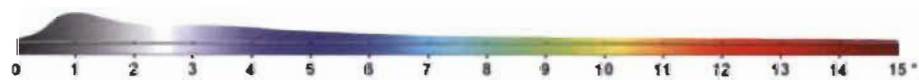
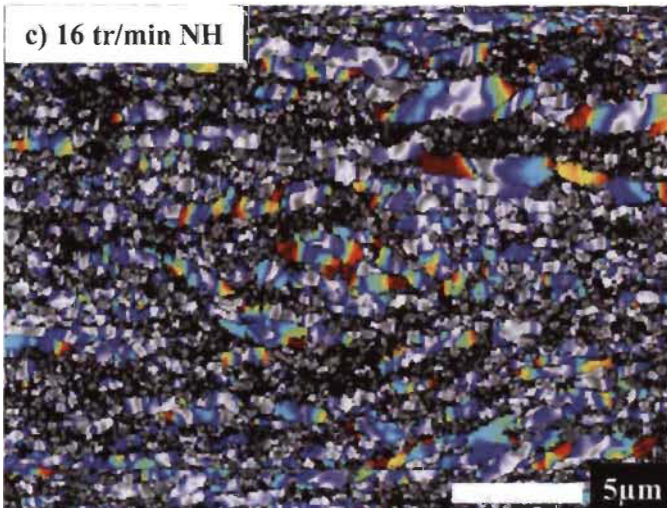


Figure 4.5 Cartographies des désorientations intragranulaires des échantillons laminés jusqu'à 77% et à différentes vitesses de laminage de a) 1 tr/min b) 4 tr/min et c) 16 tr/min, (NH : Non Hydrogéné)

Les cartographies des désorientations intragranulaires présentées correspondent aux cartographies IPF données en figure 4.4. L'échelle de couleurs indique la plage des désorientations angulaires qui varient de  $0^\circ$  à  $15^\circ$ . Nous constatons que de fortes désorientations peuvent être détectés à l'intérieur des grains de titane déformés et ce pour les trois vitesses de laminage utilisés comme il a été constaté dans les cartographies de contraste de bandes présentées en figure 4.4. Nous observons un gradient de déformation locale qui traverse tout le grain de titane laminé.

L'observation qualitative des différentes cartographies présentées indique une fraction comparable des joints de faibles désorientations pour les trois échantillons laminés à différentes vitesses. Les histogrammes de distribution des désorientations angulaires des trois échantillons ont été tracés afin d'établir une estimation quantitative des joints présents. Les histogrammes correspondants sont présentés en figure 4.6.

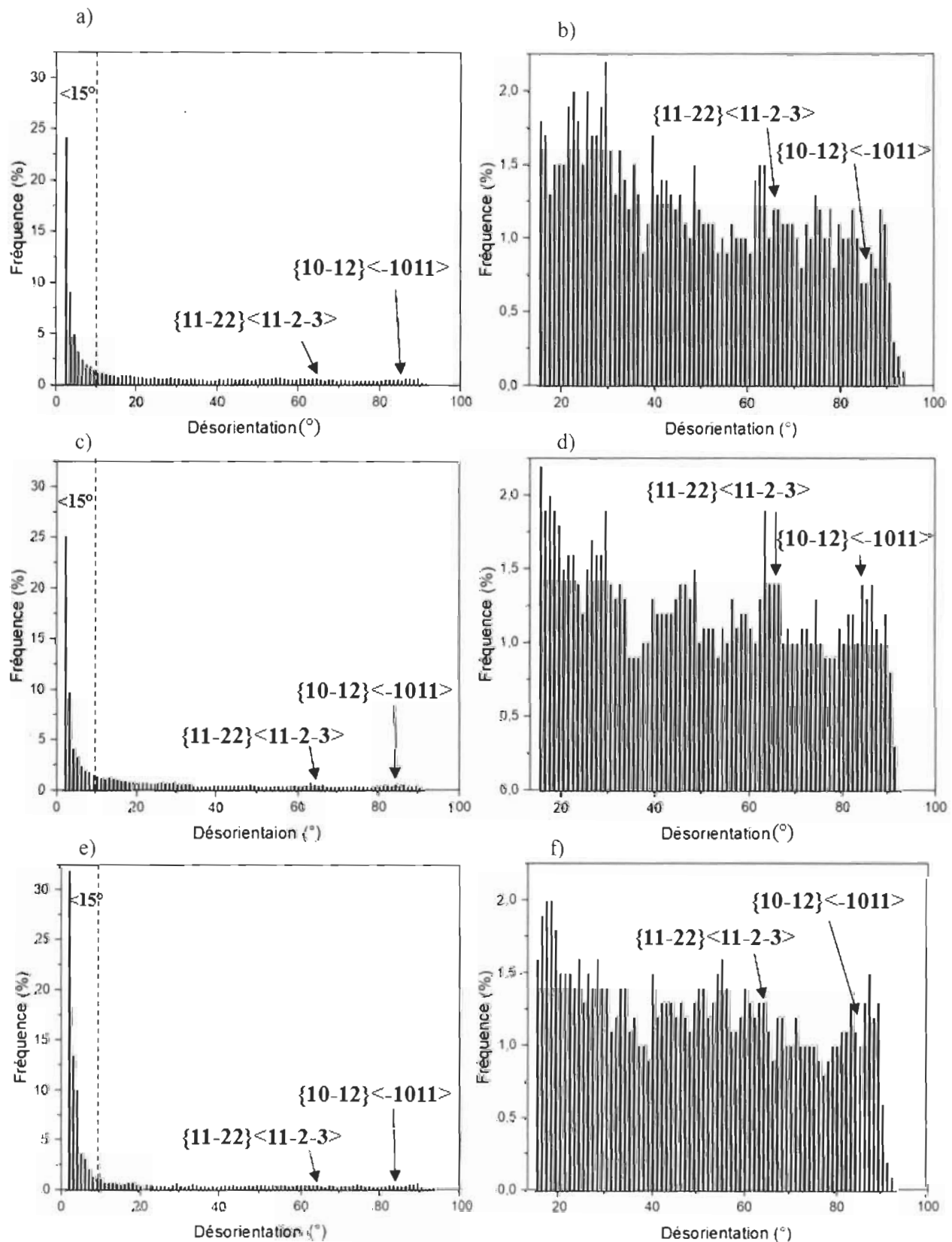


Figure 4.6 Histogrammes de distributions des désorientations angulaires pour les échantillons laminés jusqu'au taux de réduction de 77% et à différentes vitesses de laminage de a) 1 tr/min b)

1 tr/min sans tenir compte des joints de faible désorientations ( $<15^\circ$ ), c) 4 tr/min d) 4 tr/min sans tenir compte des joints de faible désorientations ( $<15^\circ$ ) et e) 16 tr/min f) 16 tr/min sans tenir compte des joints de faible désorientations ( $<15^\circ$ )

Les histogrammes de distribution des désorientations angulaires 4.6.a), 4.6.c) et 4.6.e) correspondent respectivement au échantillon laminé à 1 tr/min, 4 tr/min et 16 tr/min. Dans ces histogrammes, les distributions angulaires sont présentées en tenant compte des joints de faibles désorientations ( $<15^\circ$ ) et ceux de fortes désorientations. En revanche, les histogrammes 4.6.b), 4.6.d) et 4.6.f) montrent uniquement les désorientations supérieures à  $15^\circ$ . Comme nous pouvons le constater sur les différents histogrammes de ces échantillons laminés jusqu'à 77%, la quantité des macles mécaniques est très faible, voire négligeable étant donné que la déformation mécanique n'est plus accommodée par maclage pour les taux de réduction élevées. En revanche, les histogrammes de distribution des désorientations angulaires montrent une fraction importante des joints de faibles désorientations ( $<15^\circ$ ) pour les différents échantillons laminés. En outre, nous constatons que la quantité de ces joints augmentent avec la vitesse de laminage. Ceci est surtout visible pour l'échantillon laminé à la vitesse la plus élevée de 16 tr/min. Dans le but d'obtenir une information quantitative plus précise, les pourcentages des différents joints présents dans chaque échantillon ont été extraits des histogrammes et sont présentés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 Estimation quantitative de la fraction des joints présents dans les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation

Vitesse de laminage	Joints $< 15^\circ$ [%]	Joints $> 15^\circ$ [%]	Joints de macles [%]
1 tr/min	53.7	46.3	1.9
4 tr/min	55.9	44.1	2.7
16 tr/min	70.3	29.7	2.1

Nous constatons que la fraction des joints de faible désorientations est plus importante que celle de forte désorientations et ceux pour les trois échantillons analysés sans exception. En outre, nous confirmons que le pourcentage des joints de fortes désorientations diminue avec l'augmentation de la vitesse de laminage en faveur de ceux de faibles désorientations. L'échantillon laminé à 16 tr/min présente le pourcentage de joints de faible désorientations le plus élevé de 70.3 % contre 53.7 % pour l'échantillon laminé à 1 tr/min. Ceci est sans doute lié à la déformation mécanique imposée à



l'échantillon de titane lors de la procédure du laminage à froid. La rapidité du processus de laminage pour la vitesse de 16 tr/min est probablement responsable de la génération de ce taux élevé de joints de faibles désorientations.

Les cartographies EBSD représentées en coloration d'orientation selon la direction de laminage DL sont également données en figure 4.4. Nous observons une microstructure plutôt hétérogène pour les trois échantillons laminés à différentes vitesses de déformation. Un affinement de la microstructure par rapport à la taille initiale des grains de titane est bien visible. Cet affinement est généré suite à la fragmentation des grains initiaux en raison de la déformation par macles mécaniques qui ont été produits à des taux de réduction plus faibles. Ces résultats ont été déjà observés dans différents travaux dans la littérature [185, 186]. En effet, nous rappelons que le taux de réduction de 77% a été obtenu par une succession de passes jusqu'à l'obtention du taux final souhaité. Nous observons également des grains plus gros allongés suite à la déformation par glissement des dislocations. Ces résultats sont en accord avec nos conclusions dressées dans le chapitre précédent concernant la microstructure générée par la déformation mécanique dans le cas des taux de réductions élevés.

### **4.3 Activation des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation**

Les échantillons laminés jusqu'à 77% de réduction et à différentes vitesses de laminage de 1 tr/min, 4 tr/min, 8 tr/min et 16 tr/min ont été hydrogénés dans les mêmes conditions, à savoir une température de 550°C et une pression de 10 bars afin d'examiner l'effet de la vitesse de laminage sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène par le titane commercial Ti50A. Nous rappelons que l'échantillon de titane est initialement placé dans le porte échantillon relié à l'appareil d'hydrogénation et le four est ensuite porté à une température de 550°C pendant une heure environ. Ensuite, le mode d'hydrogénation est sélectionné et l'expérience est lancée tout en maintenant la température de 550°C durant toute l'hydrogénation. Les courbes d'absorption de l'hydrogène obtenues sont présentées en figure 4.7.

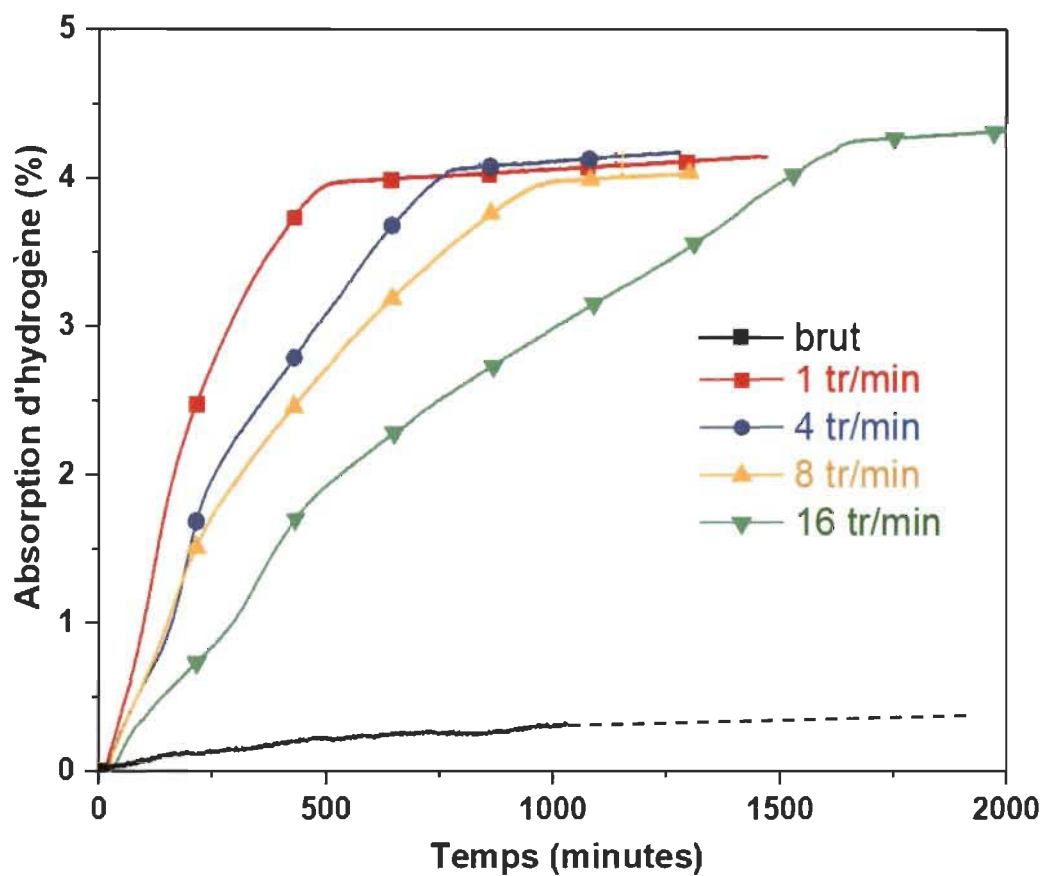


Figure 4.7 Courbes d'absorption d'hydrogène à 550°C et 10 bars de Ti50A laminés à différentes vitesses de laminage

La figure 4.7 montre que tous les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation sans exception atteignent l'absorption complète de l'hydrogène c'est-à-dire 4 % massique sans aucun temps d'incubation. Cependant, la cinétique de l'absorption de l'hydrogène est grandement affectée par la vitesse de laminage utilisée. En effet, l'échantillon laminé à la plus faible vitesse de déformation de 1 tr/min atteint l'absorption complète en 8 heures environ, alors que celui laminé à la vitesse de laminage la plus élevée dans cette étude, à savoir 16 tr/min, atteint l'absorption complète en 27 heures environ. Le tableau 4.4 résume les durées de l'absorption complète pour tous les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation.

Tableau 4.4 Tableau récapitulatif des durées de l'absorption complète des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation

Vitesse de laminage	Durée de l'absorption complète : 4% massique
1 tr/min	8 heures
4 tr/min	12 heures
8 tr/min	18 heures
16 tr/min	27 heures

Nous pouvons en conclure que plus la vitesse de laminage est faible, plus la cinétique de l'absorption de l'hydrogène est rapide. D'après les analyses rapportées dans la section précédente, nous remarquons que la cinétique de l'absorption de l'hydrogène par les échantillons de titane laminés à différentes vitesses de déformation est probablement liée à la fraction variable des joints de faibles et de fortes désorientations dans ces échantillons. Le tableau 4.3 indique que l'échantillon laminé à 1 tr/min c'est-à-dire celui qui a la cinétique d'absorption de l'hydrogène la plus rapide contient 46.3 % de joints de fortes désorientations contre 29.7% pour l'échantillon laminé à 16 tr/min et qui a la cinétique d'absorption la plus lente. Nous notons que le mécanisme de diffusion de l'hydrogène le long des joints de grains est un mécanisme complexe qui a fait l'objet d'un certain nombre d'articles dans la littérature. De nombreux travaux ont montré que les joints de grains sont des chemins préférentiels qui favorisent la diffusion de l'hydrogène [195-199]. Mine. et al ont montré que la diffusion de l'hydrogène dans l'acier inoxydable a été améliorée grâce à l'augmentation de la quantité des joints de grains dans le matériau [191]. Cependant, d'autres travaux qui ont été effectués sur le nickel, l'aluminium ou l'acier ont confirmé que les joints de grains représentent des régions de ségrégation de l'hydrogène et ne permettent pas sa diffusion [200-203]. D'autres études ont confirmé que la nature des joints de grains est responsable de la diffusion de l'hydrogène ou de son piégeage en fonction de leurs degrés de désorientations. Ils ont conclu que les joints de grains de faibles désorientations représentent des zones de piégeage de l'hydrogène [204]. Iwaoka et al. ont également montré que la diffusion de l'hydrogène est retardée à cause du piégeage de l'hydrogène dans les dislocations dans le palladium [192]. Dans notre cas du titane laminé, il semble que la fraction des joints de faibles et de fortes désorientations affectent considérablement la cinétique d'absorption de l'hydrogène. En effet, la cinétique d'absorption la plus lente qui a été enregistrée pour l'échantillon laminé à 16 tr/min pourrait être expliqué par la fraction importante des joints de faibles désorientations qui représentent des zones de piégeage de l'hydrogène et bloque ainsi sa diffusion. En revanche, les joints de fortes désorientations sont considérés comme des voies de diffusion rapide pour l'hydrogène. En effet, l'échantillon laminé à



1 tr/min, caractérisé par l'absorption de l'hydrogène la plus rapide, présentent la fraction la plus élevée des joints de fortes désorientations.

Nous constatons que les courbes d'absorption de l'hydrogène des échantillons laminés à la vitesse de déformation de 16 tr/min, 8 tr/min et 4 tr/min présentent deux discontinuités à environ 1% massique et 1.7 % massique. En revanche, la courbe d'absorption de l'échantillon laminé à 1 tr/min est continue. D'après le diagramme de phase, ces discontinuités correspondent aux changements de phases dans le système Ti-H (Figure 3.11). La première discontinuité pourrait correspondre à la transformation complète de la phase  $\alpha$ -Ti en la phase  $\beta$ -Ti. Quant à la deuxième discontinuité, celle-ci pourrait correspondre à la nucléation de la nouvelle phase  $\delta$ . Nous remarquons qu'une cinétique d'absorption de l'hydrogène relativement faible permet de suivre les différentes étapes et les réactions subies par l'échantillon de titane Ti50A lors de l'absorption de l'hydrogène. A l'inverse, une cinétique de réaction relativement rapide comme dans le cas de l'échantillon laminé à 1 tr/min ne permet pas le suivi des diverses étapes d'hydrogénation. Ceci est en accord avec les résultats obtenus et les conclusions dressées dans le chapitre précédent. En effet, l'échantillon laminé jusqu'au taux de réduction de 85% présente la cinétique d'absorption de l'hydrogène la plus rapide et sa courbe d'absorption est continue. En revanche, les échantillons laminés jusqu'au taux de réduction de 30% et 60% sont caractérisés par une cinétique d'absorption relativement lente et leurs courbes d'absorption de l'hydrogène présentent également des discontinuités. Ce phénomène sera analysé en détail dans le chapitre suivant.

#### **4.4 Analyse microstructurale des échantillons Ti50A laminés à différentes vitesses de déformation après hydrogénation**

##### **4.4.1 Phases et domaines cristallins**

Les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation, puis entièrement hydrogénés (4% massique d'hydrogène) ont été caractérisés par diffraction des rayons X dans le but d'identifier les phases formées. Il convient de noter que les caractérisations DRX ont été effectuées en surface des échantillons complètement hydrogénés et dans les mêmes conditions utilisées lors des analyses DRX des échantillons uniquement laminés et non hydrogénés présentés en figure 4.2. Les diffractogrammes obtenus sur les échantillons de titane laminés après hydrogénation complète sont donnés en figure 4.8.

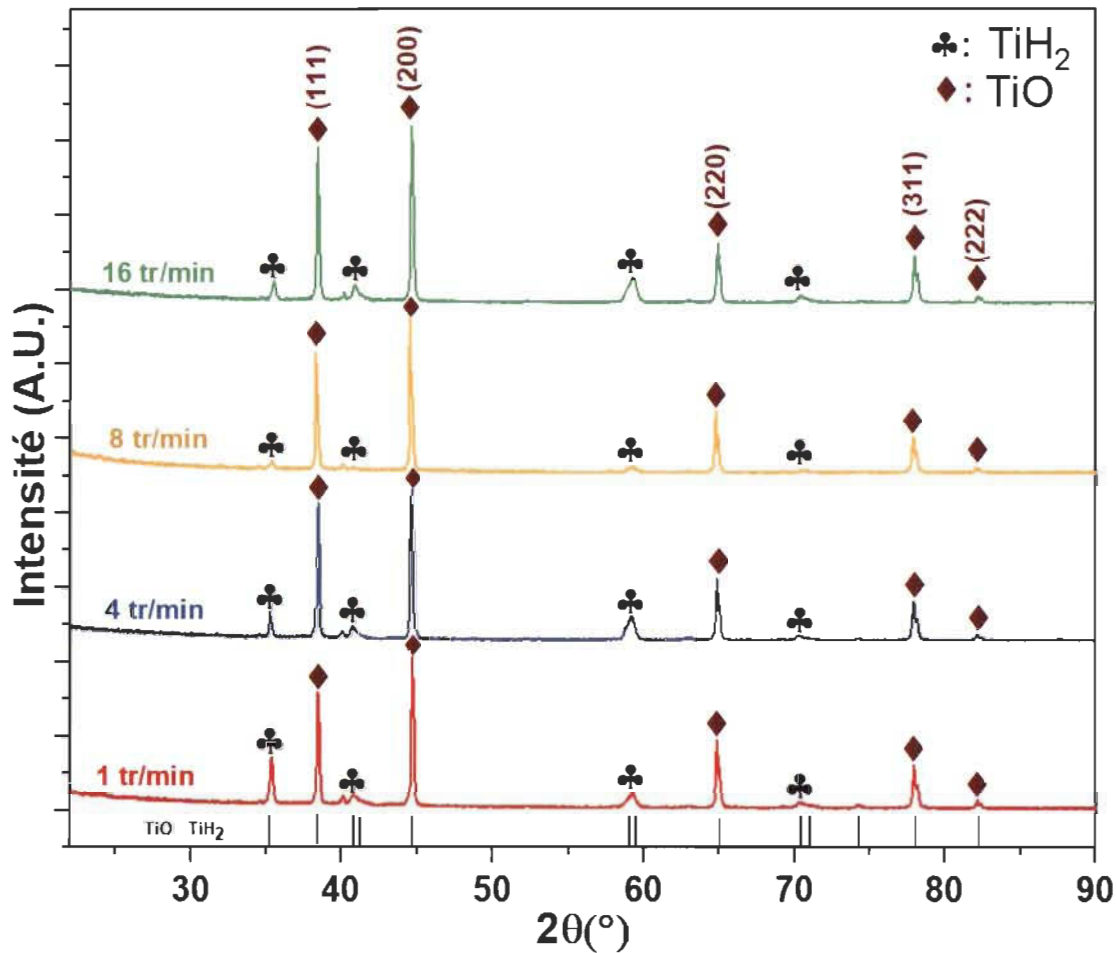


Figure 4.8 Diffractogrammes des échantillons laminés à différentes vitesses de laminage après hydrogénation

Les diffractogrammes des échantillons laminés et hydrogénés indiquent la présence de deux phases en surface des échantillons examinés. L'analyse des phases montre que les pics de diffraction correspondent à la phase d'hydrure de titane  $\text{TiH}_2$  et à la phase d'oxyde de titane  $\text{TiO}$ , et ce pour tous les échantillons analysés. Il convient de relever que les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation avant hydrogénation contiennent une quantité non négligeable de la phase d'oxyde de titane  $\text{TiO}$  (PCD 541385) en surface des échantillons tel que déterminé par l'affinement Rietveld et détaillé dans le tableau 4.2. Comme il a été expliqué dans le chapitre précédent, la phase hydrure de titane formée pourrait correspondre à la phase tétragonale  $\epsilon\text{-TiH}_2$  comme à la phase cubique  $\delta\text{-TiH}_x$ . Cependant, les analyses qui ont été effectuées confirment que la phase présente est bien la phase hydrure de titane  $\epsilon\text{-TiH}_2$  de structure cristalline tétragonale et de groupe d'espace  $I4/mmm$  (PCD 1612139). Ainsi, l'affinement Rietveld a été effectué sur tous les diffractogrammes

des échantillons laminés et hydrogénés en utilisant la phase hydrure de titane  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> afin de déterminer les paramètres cristallographiques des échantillons de titane hydrogénés et d'analyser les éventuels changements structuraux après hydrogénation. Le tableau 4.5 liste les principaux paramètres cristallographiques de chaque échantillon laminé après hydrogénation complète.

Tableau 4.5 Résultats des affinements Rietveld des échantillons Ti50A laminés à froid à différentes vitesses de déformation après hydrogénation avec l'hydrure de titane  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub>. Le nombre entre parenthèses est l'erreur sur le dernier chiffre significatif.

Vitesse de laminage	Phase	Phase [% massique]	a [Å]	c [Å]	Taille des domaines cristallins [nm]
1 tr/min	TiH <sub>2</sub>	17 (3)	3,1316(3)	4,3722(10)	58 (8)
	TiO	83 (3)	4,06642(13)		117 (5)
4 tr/min	TiH <sub>2</sub>	13 (10)	3,1142(6)	4,4402(8)	46 (7)
	TiO	87 (10)	4,0664(15)		129 (6)
8 tr/min	TiH <sub>2</sub>	10 (11)	3,1137(8)	4,4285(9)	23 (2)
	TiO	90 (11)	4,06664(16)		141 (8)
16 tr/min	TiH <sub>2</sub>	7 (10)	3,101(2)	4,438(4)	20 (4)
	TiO	93 (10)	4,06477(13)		147 (7)

Les résultats des affinements Rietveld effectués sur les échantillons hydrogénés montrent que la taille des domaines cristallins de la phase hydrure de Titane TiH<sub>2</sub> diminue avec l'augmentation de la vitesse de laminage. En effet, nous passons de  $58 \pm 8$  nm pour l'échantillon laminé à 1 tr/min à  $20 \pm 4$  nm pour l'échantillon laminé à 16 tr/min. Nous remarquons que la phase d'oxyde de titane TiO est présente en surface des échantillons laminés après hydrogénation en quantité importante. De plus, la proportion d'oxyde de titane présente en surface des échantillons semble augmenter avec la vitesse de laminage utilisée. En fait, l'échantillon laminé à 1 tr/min présente environ  $83 \pm 3$  % d'oxyde de titane. Ce dernier continue à augmenter progressivement jusqu'à atteindre  $93 \pm 10$  % pour l'échantillon laminé à 16 tr/min. Ceci est en accord avec les résultats trouvés pour les échantillons laminés avant hydrogénation : plus la vitesse de laminage est élevée, plus la quantité d'oxyde de titane présente est importante. En ce qui concerne, la taille des domaines cristallins de la phase oxyde, nous notons que la taille des domaines cristallins augmente également avec la

vitesse de laminage jusqu'à atteindre  $147 \pm 7$  nm pour l'échantillon laminé à la vitesse de déformation la plus élevée dans cette étude.

#### **4.4.2 Caractérisations microstructurales par EBSD**

Les échantillons de titane laminés à différentes vitesses de déformation et hydrogénés ont été analysés par microscopie électronique à balayage. Nous notons une fragilisation de surface des échantillons de titane Ti50A après hydrogénation. En fait, des fissures dispersées sur toute la surface des divers échantillons hydrogénés ont pu être détectées comme il a été montré dans le chapitre précédant pour les échantillons laminés à différents taux de réduction (figure 3.16). Ceci est dû à la fragilisation de titane par l'hydrogène et l'expansion de la maille élémentaire suite à la transformation de phase de titane vers l'hydrure de titane puisque l'échantillon a absorbé 4% massique d'hydrogène [180-182].

Les acquisitions EBSD ont été réalisées sur les sections transverses des échantillons laminés et hydrogénés afin d'analyser et étudier les changements microstructuraux dus au changement de phase provoqué par l'absorption de l'hydrogène (Titane Ti  $\rightarrow$  Hydrure de titane  $\text{TiH}_2$ ). Les résultats obtenus sont donnés en figure 4.9. Deux cartographies correspondantes à la même région analysée sont présentées pour chaque échantillon laminé et hydrogéné. La première cartographie est celle de contraste de bandes avec les joints de fortes désorientations (supérieur à  $15^\circ$ ) détectés en noir et les joints de faibles désorientations détectés en blanc et rouge. La deuxième cartographie est représentée en coloration d'orientation de la structure tétragonale de la phase hydrure  $\text{TiH}_2$  selon l'axe DL. Nous précisons que l'oxyde de titane détecté par DRX (figure 4.8) est uniquement présent en surface des échantillons et non dans le volume du matériau ce qui explique la présence de la phase hydrure de titane uniquement dans les cartographies EBSD.

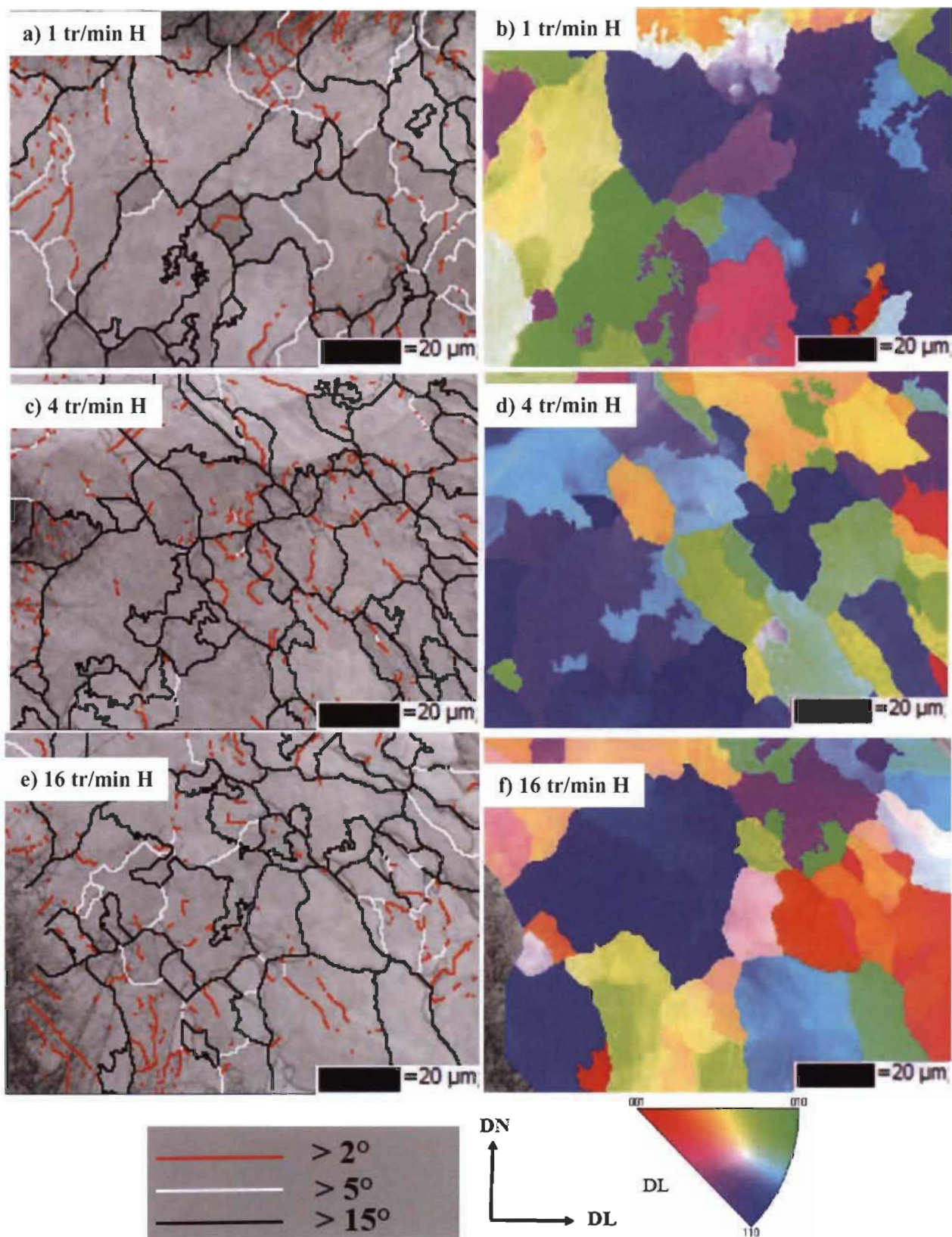




Figure 4.9 Cartographies d'orientation EBSD acquises au milieu des sections transverses pour les échantillons laminés à a) b) 1 tr/min, c) d) 4 tr/min et e) f) 16 tr/min et hydrogénés représentées en contraste de bande et en coloration de figure de pôle inverse, (H : Hydrogéné)

Nous constatons que les cartographies de contraste de bande pour tous les échantillons laminés et hydrogénés indiquent une bonne qualité des clichés de diffraction, ce qui a permis une indexation quasi-complète des données EBSD. Nous rappelons que certaines zones dans les échantillons laminés avant hydrogénation (figure 4.4) n'ont pas pu être indexées à cause de la déformation de réseau provoquée par le processus du laminage à froid. Cette distorsion du réseau cristallin n'est plus présente après hydrogénation. Ceci est certainement dû aux différentes réactions subies par les échantillons laminés à savoir une recristallisation de ces échantillons déformés suite à la température d'hydrogénation relativement élevée de 550°C ainsi que la transformation de phase titane vers l'hydruure de titane  $\text{TiH}_2$ . Cependant, une fraction non négligeable des joints de faibles désorientations est détectée sur les cartographies des échantillons hydrogénés.

Les cartographies d'orientation illustrent des microstructures d'hydruure de titane qui ont approximativement la même forme des grains dans les trois cas analysés. Cette microstructure est complètement différente de celle présente avant hydrogénation. En effet, les grains de titane laminé avant hydrogénation montrent plutôt une microstructure présentant des grains allongés dans la direction de laminage. En revanche, les échantillons hydrogénés présentent une microstructure caractérisée par des grains plutôt equiaxes mais assez distordus. Ce changement de morphologie est principalement dû à la transformation de phase titane → hydruure de titane produite suite à hydrogénation.

D'après les cartographies, nous constatons également que la taille des grains de l'hydruure de titane pour les trois échantillons laminés à différentes vitesses et hydrogénés est relativement comparable. Les histogrammes de distributions de la taille des grains des échantillons laminés et hydrogénés ont été tracés à partir des cartographies de la figure 4.9 à l'aide des données extraites du logiciel ATEX. Il est important de souligner que le nombre limité des grains présentés sur les cartographies de la figure 4.9 est dû au temps d'acquisition beaucoup plus important nécessaire pour l'indexation d'une plus grande zone. Nous confirmons par la même occasion que les cartographies présentées sont bien représentatives de l'intégralité des échantillons hydrogénés. L'échantillon laminé à 4

tr/min et hydrogéné, ainsi que celui laminé à 16 tr/min et hydrogéné ont été choisis pour tracer les distributions. Les histogrammes obtenus sont donnés en figure 4.10.

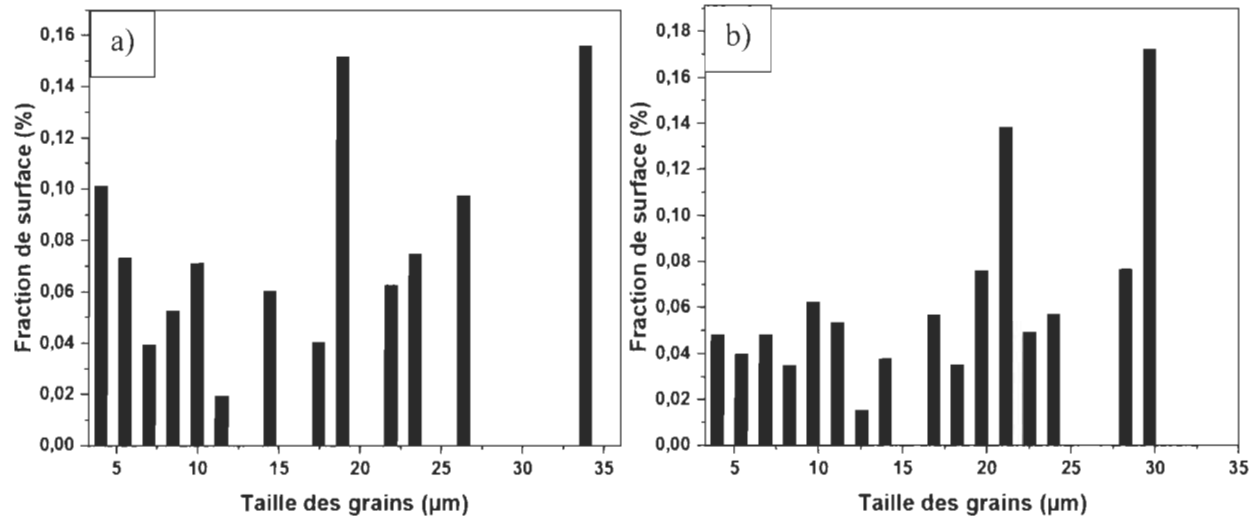


Figure 4.10 Histogrammes de distribution de la taille des grains des échantillons laminés à a) 4 tr/min et b) 16 tr/min et hydrogénés

Les histogrammes indiquent une distribution de la taille des grains plutôt similaire entre l'échantillon laminé à 4 tr/min et celui laminé à 16 tr/min après hydrogénation. Ce résultat était prévisible puisque les deux échantillons avant hydrogénation présentaient une microstructure semblable et une taille de grains de titane plutôt comparable. Nous notons également une croissance de la taille des grains de l'hydrure de titane par rapport aux grains de titane après laminage. En effet, nous passons d'une taille moyenne de grains de titane après laminage de l'ordre de quelques micromètres à une taille moyenne de grains d'hydrure de titane de 110  $\mu\text{m}$  environ. Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent concernant le grossissement de la taille des grains de l'hydrure de titane par rapport à celle de titane après laminage à différents taux de réduction et avant hydrogénation.

#### 4.5 Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons rapporté l'effet de la vitesse de déformation lors du laminage à froid sur la déformation mécanique du titane commercial pur Ti50A. Les propriétés d'absorption de l'hydrogène après laminage à froid à différentes vitesses et son impact sur la cinétique d'hydrogénation ont été étudiés. Pour cela, les échantillons laminés avant et après hydrogénation

ont été rigoureusement caractérisés en utilisant plusieurs techniques expérimentales. Les principaux résultats obtenus sont listés ci-dessous :

- La phase oxyde de titane  $\text{TiO}$  apparaît sur la surface de tous les échantillons laminés à différentes vitesses et sa proportion augmente avec l'augmentation de la vitesse de laminage. La taille des domaines cristallins de titane est pratiquement du même ordre de grandeur pour les différents échantillons laminés et semble être insensible à la variation de la vitesse de laminage. En outre, les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation présentent une texture de laminage typique du titane- $\alpha$  caractérisée par deux composantes inclinées à  $\pm 35^\circ$  de la direction normale à la direction transverse. Les indices de textures des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation sont plus au moins du même ordre de grandeur. Les échantillons Ti50A laminés présentent des microstructures semblables caractérisées par une fraction très importante des joints de faibles désorientations ( $<15^\circ$ ). En plus, le pourcentage des joints de faibles désorientations augmente avec la vitesse de laminage, ce qui indique une déformation mécanique plus sévère pour l'échantillon laminé à la vitesse de déformation la plus élevée.
- Tous les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation ont atteint la capacité maximale d'absorption de l'hydrogène, à savoir 4% massique. Cependant, la vitesse de laminage affecte grandement la cinétique de l'absorption de l'hydrogène. En effet, plus la vitesse de laminage est faible, plus la cinétique de l'absorption de l'hydrogène est rapide. La cinétique d'absorption de l'hydrogène la plus rapide a été enregistrée pour l'échantillon laminé à 1 tr/min. Ceci est probablement lié à la fraction des joints de faibles et de fortes désorientations présents dans le matériau. En effet, il s'avère que les joints de fortes désorientations présents dans le titane Ti50A représentent des courts-circuits qui permettent la diffusion rapide pour l'hydrogène. En outre, les joints de faibles désorientations représentent des zones de piégeage de l'hydrogène et bloque ainsi sa diffusion ce qui retarde et ralentisse l'absorption complète de l'hydrogène.
- L'absorption de l'hydrogène par le titane Ti50A a induit une transformation de phase du titane vers l'hydruure de titane  $\text{TiH}_2$ . Les grains de l'hydruure de titane sont caractérisés par une forme globulaire complètement différente de la forme allongée des grains de titane après laminage et avant hydrogénation



## CHAPITRE 5

### **Etude de la transformation de phase titane → hydrure de titane et identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène dans le titane laminé**

---

#### **5.1 Introduction**

Ce chapitre est consacré à la compréhension du mécanisme d'absorption de l'hydrogène par le titane commercial Ti50A. Dans une première partie, la transformation de phase du titane vers l'hydrure de titane a été analysée à travers l'étude des échantillons partiellement hydrogénés dans le but de suivre les différentes évolutions qui ont eu lieu avec l'augmentation du pourcentage d'hydrogène absorbé. Pour ce faire, la technique de diffraction des rayons X a été utilisée afin de déterminer les phases qui apparaissent à la suite de la réaction d'absorption de l'hydrogène. La méthode Rietveld a été appliquée pour déterminer les paramètres cristallographiques des différentes phases présentes ainsi que leurs fractions massiques. Enfin, la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés a été employée dans le but de caractériser les changements microstructuraux tout au long du processus d'absorption de l'hydrogène par le titane. Dans une deuxième partie, la cinétique d'absorption de l'hydrogène des échantillons laminés a été étudiée à travers la détermination de l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène pour chaque cas (les différents taux de réductions et vitesses de laminage étudiés dans ce travail). L'effet du taux de réduction lors du laminage à froid ainsi que la vitesse de déformation sur le mécanisme d'hydrogénation ont été ainsi examinés.

#### **5.2 Etude de la transformation de phase Titane → hydrure de titane**

Comme évoqué dans les chapitres précédents, les courbes d'absorption de l'hydrogène des différents échantillons laminés étudiés dans ce travail de recherche, que ce soit à différents taux de réduction (avec une vitesse de laminage fixe de 8 tr/min) ou à différentes vitesses de laminage (avec un taux de réduction fixe de 77%), présentent deux discontinuités à environ 1 % et 1.7 % massique d'hydrogène. Nous reprenons les courbes déjà présentées dans ce chapitre qui confirment ce constat dans la figure 5.1.

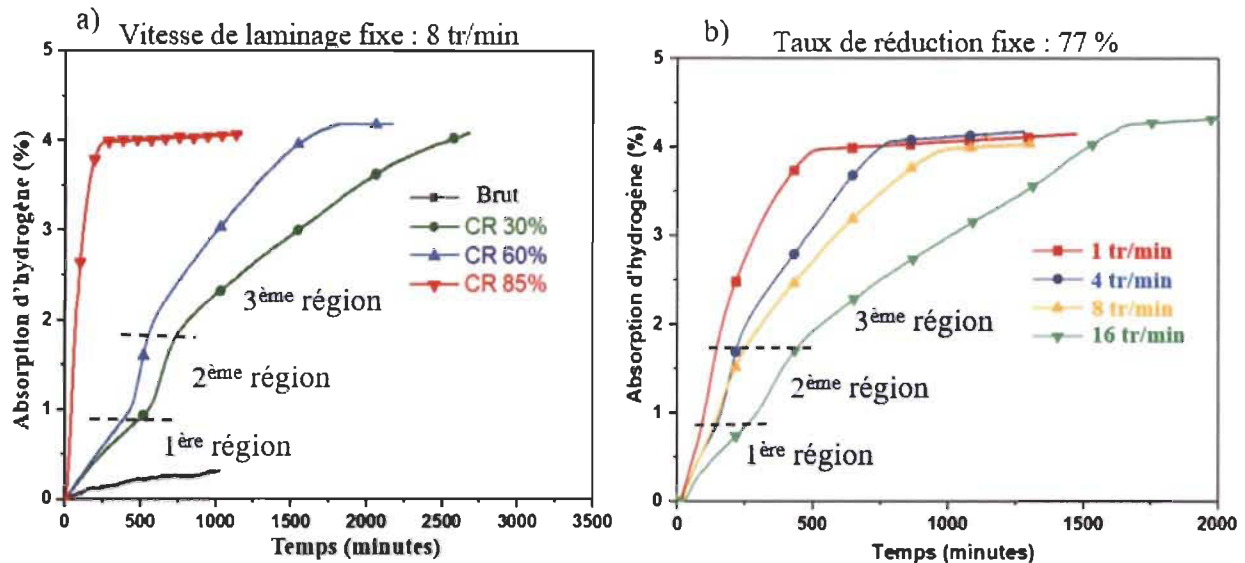


Figure 5.1 Courbes d'absorption de l'hydrogène des échantillons laminés à a) la vitesse de laminage de 8 tr/min et à différents taux de réductions et b) au taux de réduction de 77% et à différentes vitesses de laminage

Comme le montre la figure 5.1.a), les courbes d'absorption de l'hydrogène des échantillons laminés à 30% et 60% de réduction d'épaisseur présentent pratiquement la même forme de la courbe d'hydrogénation qui est caractérisée par une première discontinuité à 1 % massique environ et une deuxième discontinuité à 1.7 % massique environ. En revanche, la courbe d'absorption de l'échantillon laminé à 85% ne montre aucune discontinuité et semble être continue jusqu'à l'absorption complète de 4 % massique d'hydrogène. En ce qui concerne, les échantillons laminés à différentes vitesses de laminage, nous retrouvons les deux discontinuités déjà mentionnées (1% wt% et 1.7 wt%) pour les échantillons laminés à la vitesse de 16 tr/min, 8 tr/min et 4 tr/min. L'échantillon laminé à 1 tr/min, quant à lui, semble se comporter comme l'échantillon 85% CR en présentant une courbe d'absorption d'hydrogène continue. Ces différentes discontinuités sont marquées par des lignes noires discontinues dans les courbes d'absorption et correspondent aux changements de pentes à 1 % massique et 1.7 % massique peuvent signifier la présence de différents types de réactions lors de l'hydrogénation de l'échantillon du titane Ti50A :

- une première réaction du début de l'absorption jusqu'à 1 % massique
- une deuxième réaction de 1 % massique à environ 1.7 % massique



première croix correspond à environ 0.7 wt% et la deuxième croix correspond à environ 2 wt%, ce qui est différent des valeurs des discontinuités (1wt% et 1.7wt%) présentes dans nos courbes d'absorption de l'hydrogène. En revanche, cette constatation n'est pas en désaccord avec notre hypothèse. En effet, la déformation mécanique subie par les matériaux peut légèrement décaler l'apparition des différentes phases présentes dans le digramme de phase. Nous pouvons alors conclure que ces discontinuités correspondent effectivement aux changements de phases produites dans l'échantillon du titane laminé. Plus précisément, la première région de la courbe d'hydrogénation c'est à dire du début de l'absorption jusqu'à 1 wt% correspond à l'insertion de l'hydrogène en solution solide dans la phase titane-alpha et la disparition de cette dernière après la transformation complète en titane-béta. La deuxième région de 1 wt% jusqu'à 1.7 wt% correspond à la continuité de l'insertion des atomes de l'hydrogène en solution solide dans la phase titane-béta. La troisième région de la courbe, c'est-à-dire de 1.7 wt% jusqu'à la fin de l'absorption, correspond à la nucléation de la phase hydrure et la transformation complète du titane-béta en hydrure de titane  $\text{TiH}_2$ .

Comme il a été mentionné précédemment, les courbes d'absorption de l'échantillon 85% CR et l'échantillon laminé à 1 tr/min ne présentent aucune discontinuité. Ceci est sans doute lié à la rapidité relative de la réaction d'absorption de l'hydrogène dans ces deux cas. En effet, ces deux échantillons ont présenté la cinétique d'absorption la plus rapide. Cette rapidité relative de la réaction pourrait empêcher de suivre toutes les étapes et les réactions subies par l'échantillon du titane Ti50A lors de son hydrogénation, alors qu'une cinétique d'absorption relativement lente permet de suivre les diverses étapes d'hydrogénation. Ce phénomène sera mieux éclairci dans la section 5.3 en étudiant les modèles de la cinétique d'absorption de l'hydrogène pour les différents paramètres de laminage à froid utilisés.

Dans le but d'effectuer une étude plus ciblée et beaucoup plus complète sur le déroulement des transformations de phase du titane-alpha vers l'hydrure de titane  $\text{TiH}_2$ , nous avons réalisé des expériences d'hydrogénation sur le Ti50A qui seront interrompues à différents pourcentages d'absorption de l'hydrogène. Pour ce faire, l'échantillon 60% CR a été sélectionné pour réaliser cette étude et suivre cette transformation de phase : cet échantillon présente le meilleur compromis pour effectuer une telle étude de par, la rapidité relative de la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 60% CR et la possibilité de suivre les différents changements de phases lors de l'hydrogénation. Par conséquent, des expériences d'hydrogénation sur des échantillons laminés

jusqu'à 60% à 8 tr/min à une pression de 10 bars et une température de 550°C ont été réalisées. Les différentes expériences d'hydrogénation ont été arrêtées au bout de différents pourcentages d'absorption de l'hydrogène à savoir : 0.25wt%, 0.37wt%, 0.5wt%, 0.75wt%, 1wt%, 1.25wt%, 1.5wt%, 1.75wt%, 2.25wt%, 2.6wt%, 3wt% et 3.4wt%. Ces différents échantillons partiellement hydrogénés ont été d'abord caractérisés par diffraction des rayons X afin d'identifier les phases présentes dans chaque échantillon. L'affinement Rietveld a été également réalisé sur ces échantillons pour déterminer l'évolution des paramètres cristallographiques des phases présentes. Certains de ces échantillons ont été choisis pour une caractérisation par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) de façon à avoir au moins un échantillon dans chaque région de la courbe d'absorption de l'hydrogène afin d'étudier l'évolution de la microstructure du titane-alpha vers l'hydruure de titane  $\text{TiH}_2$ .

### **5.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons 60% CR partiellement hydrogénés**

Des mesures des diffractions des rayons X ont été effectuées sur les différents échantillons partiellement hydrogénés, ainsi que l'échantillon 60% CR non hydrogéné (0wt%) et l'échantillon 60% CR complètement hydrogéné (4wt%) et sont présentées dans la figure 5.3.

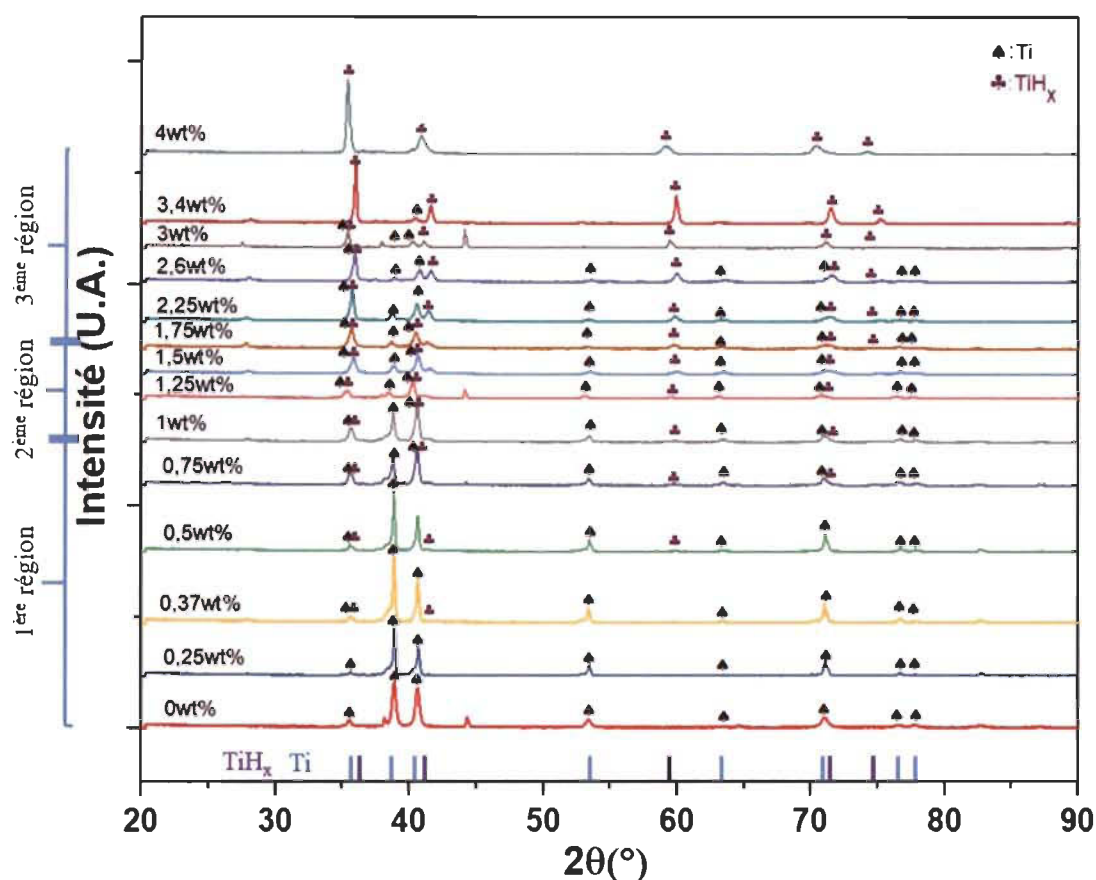


Figure 5.3 Diffractogrammes des échantillons 60% CR partiellement hydrogénés

La figure 5.3 montre les diffractogrammes des différents échantillons partiellement hydrogénés en distinguant entre les différentes régions visibles dans la courbe d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 60% CR. L'examen grossier des diffractogrammes des différents échantillons partiellement hydrogénés montre la présence de la phase titane-alpha et de la phase hydrure de titane  $\delta$ - $\text{TiH}_x$ . Nous observons une augmentation de l'intensité des pics de diffraction relatifs à la phase hydrure de titane avec la capacité d'absorption de l'hydrogène, ce qui suggère un accroissement de la fraction volumique de l'hydrure présent dans l'échantillon. Par conséquent, l'affinement Rietveld a été effectué pour chacun des diffractogramme de ces échantillons afin d'extraire plus d'informations sur les phases présentes. La figure 5.4 présente l'évolution des différentes phases en fonction du pourcentage d'hydrogène absorbé selon les résultats trouvés par la méthode Rietveld.

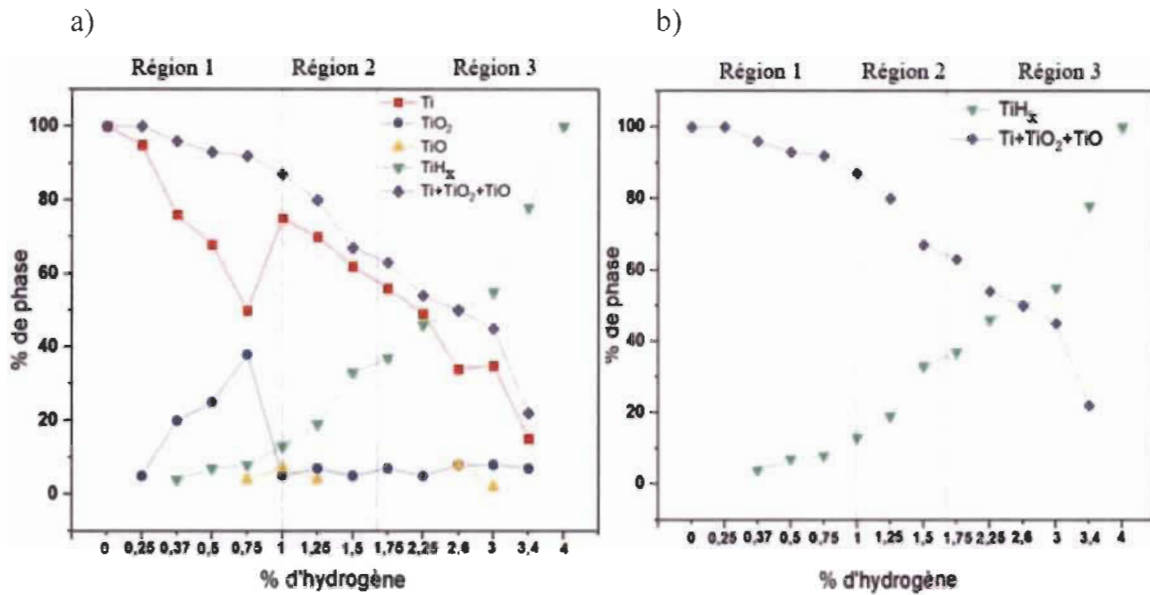


Figure 5.4 Evolution des différentes phases en fonction du pourcentage d'hydrogène absorbé

L'analyse des phases des échantillons partiellement hydrogénés a montré la présence d'une phase titane-alpha (PCD 1212407), d'une phase hydrure de titane  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> (PCD 313501) et dans quelques cas des phases d'oxyde de titane (TiO (PCD 541385) et TiO<sub>2</sub> (PCD 1906246)). La figure 5.4.a) montre l'évolution de ces différentes phases pour chaque échantillon partiellement hydrogéné. Dans le but d'avoir une vision globale plus claire sur la transformation de phase titane → Hydrure de titane, nous avons regroupé les phases Ti, TiO<sub>2</sub> et TiO et nous avons présenté l'évolution de ce groupe (qu'on confondra dans la suite du manuscrit par la phase titane pour des soucis de simplification) et de l'hydrure de titane dans la figure 5.4.b). Nous remarquons alors une diminution de la phase titane au détriment de la phase hydrure de titane avec l'augmentation de la capacité d'absorption de l'hydrogène. En plus, nous constatons que chaque région de la courbe peut être assimilée à une droite quasi-linéaire ce qui correspond parfaitement à la forme de la courbe d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 60% CR et la présence de trois régions différentes.

Cependant, le diagramme de phase du système Ti-H suggère qu'à la température d'hydrogénation de 550°C, les échantillons partiellement hydrogénés correspondants à la première région de la courbe d'absorption contiennent les phases titane-alpha et titane-béta, les échantillons de la seconde région contiennent la phase titane-béta et les échantillons de la troisième région contiennent les phases titane-béta et hydrure de titane, ce qui est différent des résultats trouvés par DRX. Ceci est sans doute lié au fait que les mesures DRX n'ont pas été effectuées au moment de

l'hydrogénation et à la température de 550°C, mais plutôt à la température ambiante de 25°C après l'hydrogénation. En effet, en examinant le diagramme de phase Ti-H à la température de 25°C, nous notons la présence uniquement des phases titane-alpha et hydrure de titane. Ceci est cohérent avec les résultats trouvés par DRX et illustrés dans la figure 5.4. Les paramètres cristallographiques des phases des échantillons 60% CR partiellement hydrogénés ont été estimés par la méthode Rietveld et les résultats sont donnés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 Paramètres cristallographiques des échantillons 60% CR partiellement hydrogénés tels que déterminés par la méthode de l'affinement Rietveld, le nombre entre parenthèses est l'erreur sur le dernier chiffre significatif.

Section	Pourcentage d'hydrogène absorbé [wt%]	Phase et groupe d'espace	Paramètres de maille [Å]	Taille des domaines cristallins [nm]
1	0.25	Ti P63/mmc	a=b= 2.9531(3) c= 4.6873(4)	57 (2)
	0.37	Ti P63/mmc	a= b= 2.95087(18) c= 4.6867(3)	66 (2)
		δ-TiH <sub>x</sub> Fm-3m	a=b=c= 4.394(2)	17 (5)
	0.5	Ti P63/mmc	a= b= 2.95226(18) c= 4.6886(3)	59 (19)
		δ-TiH <sub>x</sub> Fm-3m	a=b=c= 4.4010(17)	13 (3)
	0.75	Ti P63/mmc	a= b= 2.9517(3) c= 4.6944(5)	37 (12)
		δ-TiH <sub>x</sub> Fm-3m	a=b=c= 4.4012(6)	63 (16)
	1	Ti P63/mmc	a= b= 2.9511(3) c= 4.6900(5)	28 (7)
		δ-TiH <sub>x</sub> Fm-3m	a=b=c= 4.4024(7)	40 (5)
2	1.25	Ti P63/mmc	a= b= 2.9460(4) c= 4.6789(6)	20 (6)
		δ-TiH <sub>x</sub> Fm-3m	a=b=c= 4.3889(7)	32 (4)
	1.5	Ti P63/mmc	a= b= 2.9526(3)	17 (4)



			c= 4.6945(6)	
		$\delta$ -TiH <sub>x</sub> Fm-3m	a=b=c= 4.3983(5)	25 (13)
3	1.75	Ti P63/mmc	a= b= 2.9527(4) c= 4.6966(8)	15 (4)
		$\delta$ -TiH <sub>x</sub> Fm-3m	a=b=c= 4.3977(6)	21 (8)
	2.25	Ti P63/mmc	a= b= 2.9525(3) c= 4.6958(6)	14 (4)
		$\delta$ -TiH <sub>x</sub> Fm-3m	a=b=c= 4.4009(4)	51 (3)
	2.6	Ti P63/mmc	a= b= 2.9548(4) c= 4.7026(8)	13 (5)
		$\delta$ -TiH <sub>x</sub> Fm-3m	a=b=c= 4.4081(3)	59 (3)
	3	Ti P63/mmc	a= b= 2.9484 (7) c= 4.7010 (17)	11 (9)
		$\delta$ -TiH <sub>x</sub> Fm-3m	a=b=c= 4.4017(4)	44 (3)
	3.4	Ti P63/mmc	a= b= 2.9484(7) c= 4.7010(17)	8 (8)
		$\delta$ -TiH <sub>x</sub> Fm-3m	a=b=c= 4.4017(4)	102 (5)

Le tableau 5.1 montre l'évolution de la taille des domaines cristallins des différentes phases pour chaque échantillon. Nous remarquons une réduction de la taille des domaines cristallins du titane avec l'augmentation du pourcentage d'hydrogène absorbé. La figure 5.5 illustre ce constat.

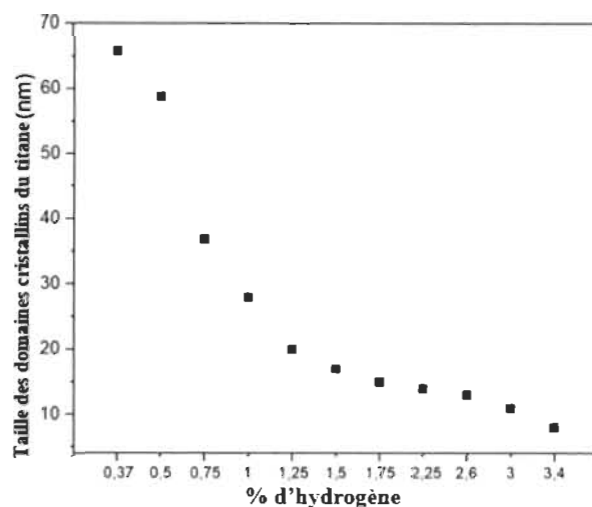


Figure 5.5 Evolution de la taille des domaines cristallins de la phase Ti avec le pourcentage d'hydrogène absorbé

La figure 5.5 montre la diminution progressive de la taille des domaines cristallins du titane de 66 nm environ jusqu'à 8 nm environ avec l'augmentation du pourcentage d'hydrogène absorbé. Ceci s'explique par la diminution progressive du pourcentage de la phase titane-alpha en faveur de la phase hydrure de titane lors de l'hydrogénation.

### 5.2.2 Caractérisation microstructurale par la technique EBSD des échantillons 60% CR partiellement hydrogénés

Nous avons procédé à l'analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés de certains échantillons partiellement hydrogénés afin de caractériser la microstructure présente et d'étudier son évolution avec l'augmentation du pourcentage d'hydrogène absorbé. D'abord, nous avons analysé les échantillons hydrogénés à 0.25 % et 0.75 % massique qui sont des points intermédiaires de la première région de la courbe d'absorption de l'hydrogène. Ensuite, nous avons analysé les échantillons hydrogénés à 1 % et 1.5 % massique qui appartiennent à la deuxième région de la courbe d'hydrogénation. Enfin, un point intermédiaire de la troisième région de la courbe d'absorption a été analysé correspondant à 2.6 % massique. Ces différents échantillons ont été sélectionnés de façon à couvrir toutes les régions visibles de la courbe d'absorption de l'échantillon 60% CR et d'étudier les changements microstructuraux. Il est important de mentionner que nous avons utilisé les mêmes conditions d'acquisition EBSD de l'échantillon 60% CR pour l'analyse des différents échantillons de titane partiellement hydrogénés.

❖ 1<sup>ère</sup> région de la courbe d'absorption de l'hydrogène pour l'échantillon 60% CR :

Dans cette première partie, les échantillons du titane laminés à 60% et hydrogénés jusqu'à 0.25wt% et 0.75wt% ont été étudiés. La figure 5.6 donne les cartographies EBSD de l'échantillon hydrogéné à 0.25 wt%.

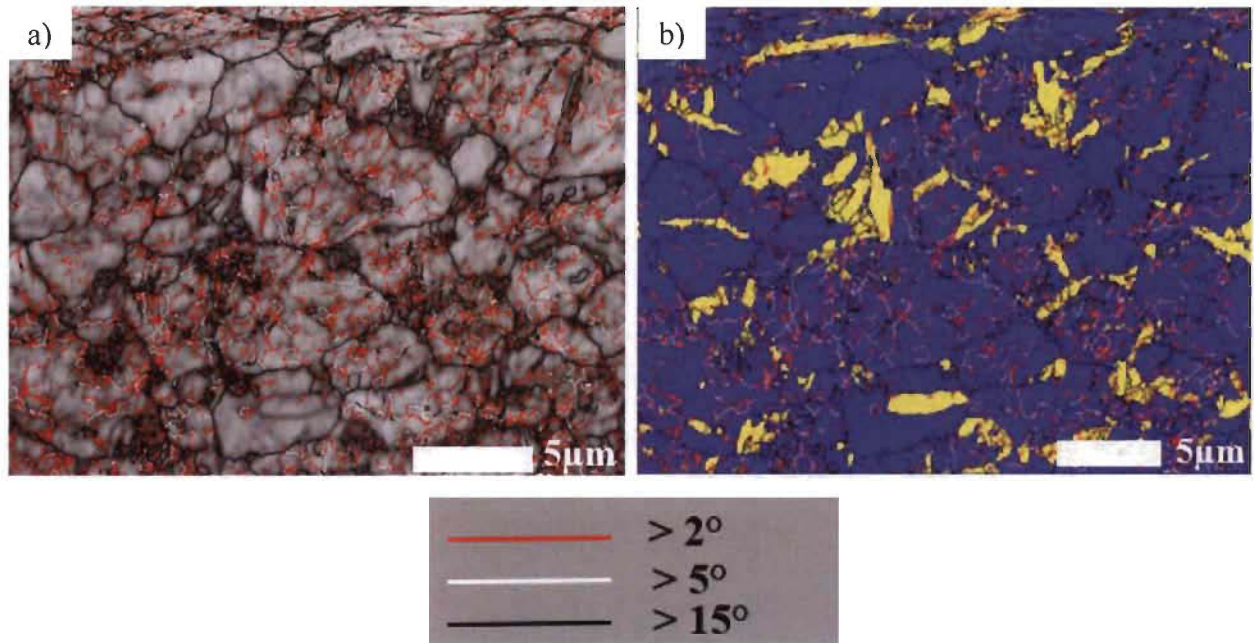
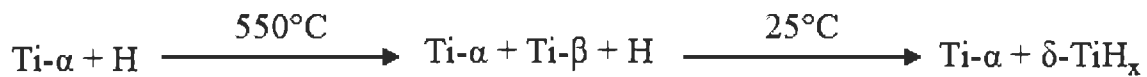


Figure 5.6 Cartographies EBSD de l'échantillon 60% CR contenant 0.25% massique d'hydrogène représentées en a) contraste de bande et en b) coloration de phases (La couleur bleue correspond au titane-alpha et la couleur jaune correspond à l'hydruure de titane  $\delta\text{-TiH}_x$ )

La cartographie de contraste de bandes 5.6.a) montre une microstructure hétérogène caractérisée par des gros grains plus au moins equiaxes et de petits grains. Les joints de grains de désorientations supérieures à  $15^\circ$  sont indiqués en noir sur la cartographie de contraste de bande, les désorientations comprises entre  $5^\circ$  et  $15^\circ$  sont indiquées en blanc et les désorientations comprises entre  $2^\circ$  et  $5^\circ$  en rouge. La cartographie des phases 5.6.b) montre que les gros grains correspondent à la structure hexagonale de la phase titane-alpha, alors que les petits grains correspondent à la structure cubique de l'hydruure  $\delta\text{-TiH}_x$ . La phase  $\alpha\text{-Ti}$  et la phase  $\delta\text{-TiH}_x$  sont représentées respectivement en couleurs bleue et jaune sur la cartographie des phases. Nous notons que l'hydruure de titane a été détecté au niveau des joints de grains de la matrice de titane ainsi qu'à l'intérieur des grains de titane. Les joints de grains représentent les régions préférentielles pour piéger les atomes d'hydrogène et sont considérés comme les premiers sites de nucléation des hydrures [214]. En plus, la précipitation des

hydrures est affectée par plusieurs facteurs tels que la composition du matériau, la teneur en oxygène, la texture ainsi que l'état des contraintes [208-210]. Nous rappelons également que dans l'échantillon Ti50A, l'hydrogène peut être quasi-mobile en solution solide ou lié sous forme d'hydruure de titane. L'examen du diagramme de phase montre qu'à la température d'hydrogénation de 550°C, l'insertion de l'hydrogène jusqu'au pourcentage d'absorption de 0.25wt% engendre un début de transformation de phase titane-alpha et d'apparition de la phase titane-béta. En d'autres termes, à 550°C, nous sommes en présence du titane-alpha, du titane-béta et de l'hydrogène présent en solution solide dans ces deux phases. Cependant, une baisse de la température après la fin de l'hydrogénation jusqu'à la température ambiante de 25°C résulte en une nouvelle transformation du titane-béta formée vers la phase titane-alpha ainsi que la formation de l'hydruure de titane  $\delta$ -TiH<sub>x</sub>, tel que prévu par le diagramme de phase Ti-H. C'est pourquoi, les caractérisations par DRX et EBSD de cet échantillon montre la présence des deux phases Ti-alpha et  $\delta$ -TiH<sub>x</sub>. Ainsi, la microstructure visible dans la cartographie de contraste de bandes est le résultat des différentes transformations de phase qui se produisent et qui peuvent être résumés par le schéma ci-dessous :



Les cartographies EBSD de l'échantillon 60% CR hydrogéné jusqu'à 0.75 wt% sont présentées sur la figure 5.7.

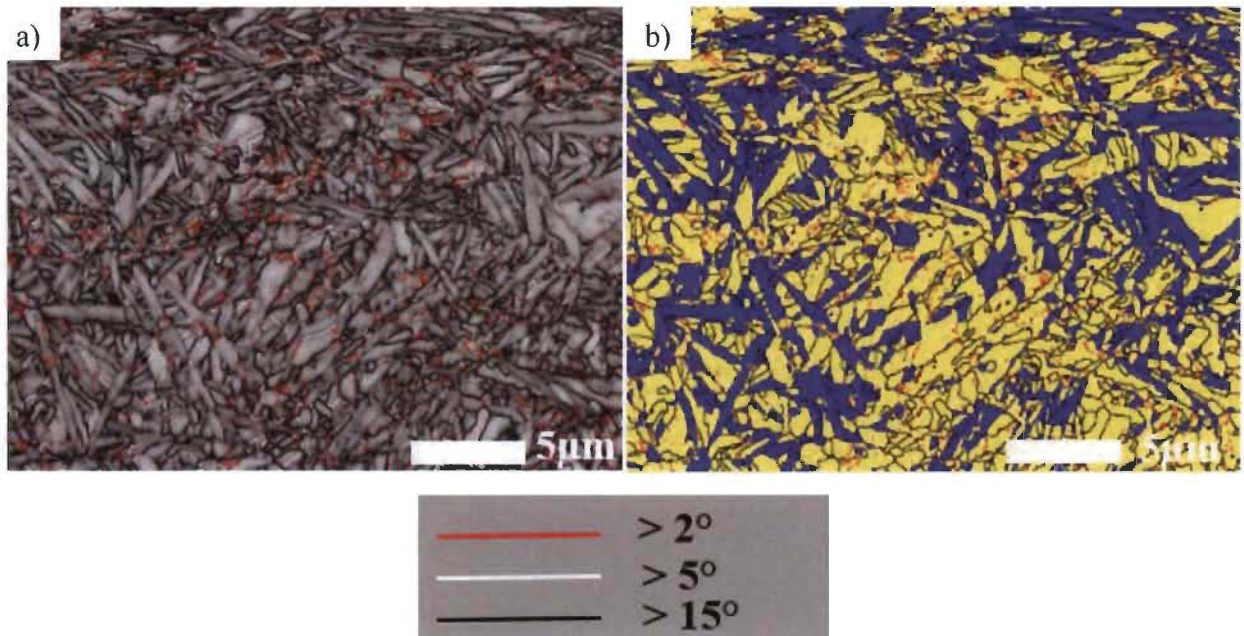
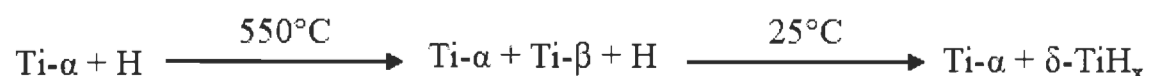


Figure 5.7 Cartographies EBSD de l'échantillon 60% CR contenant 0.75% massique d'hydrogène représentées en a) contraste de bande et en b) coloration de phases (La couleur bleue correspond au titane-alpha et la couleur jaune correspond à l'hydrure de titane  $\delta$ -TiH<sub>x</sub>)

La cartographie de contraste de bande de la figure 5.7.a) montre un changement drastique de la microstructure par rapport à l'échantillon 0.25 wt%. En effet, nous ne sommes plus en présence des grains equiaxes caractéristiques de la phase titane-alpha à l'état brut. En revanche, une microstructure en forme de bâtons est visible sur la cartographie. Ceci peut être expliqué par la continuité de la transformation de phase titane-alpha vers le titane-béta à 550°C. La séquence des transformations de phases que l'échantillon 0.75 wt% a subi est la même que celle présentée pour l'échantillon 0.25 wt% et est illustré dans le schéma ci-dessous :



La seule différence entre ces deux échantillons est le pourcentage plus élevé d'hydrogène absorbé qui engendre la formation d'une fraction volumique plus importante du titane-béta, ce qui explique le changement drastique de la microstructure. Les joints de grains de désorientations supérieures à 15° sont indiqués en noir sur la cartographie de contraste de bande, les désorientations comprises entre 5° et 15° sont indiquées en blanc et les désorientations comprises entre 2° et 5° en rouge. Nous constatons également une augmentation du pourcentage de la phase hydrure par rapport à l'échantillon hydrogéné à 0.25 wt%, ce qui est tout à fait normal suite à l'insertion d'une quantité plus importante d'hydrogène. De plus, au fur et à mesure de l'hydrogénation, nous remarquons que le pourcentage de l'hydrure de titane  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> augmente à l'intérieur des grains du titane-alpha.

Dans le but de confirmer la formation de la phase titane bêta au cours de la réaction d'absorption de l'hydrogène du titane pur Ti50A à la température de 550°C, nous avons reconstruit la cartographie mère de la phase Ti-β qui a été présente à la haute température de 550°C à partir de la cartographie EBSD de la phase Ti-α héritée en utilisant le logiciel Merengue développé par Germain et al. [211]. La cartographie EBSD de l'échantillon 60% CR contenant 0.75% massique d'hydrogène a été utilisée pour effectuer cette analyse. Les cartographie EBSD reconstruites sont présentées sur la figure 5.8.



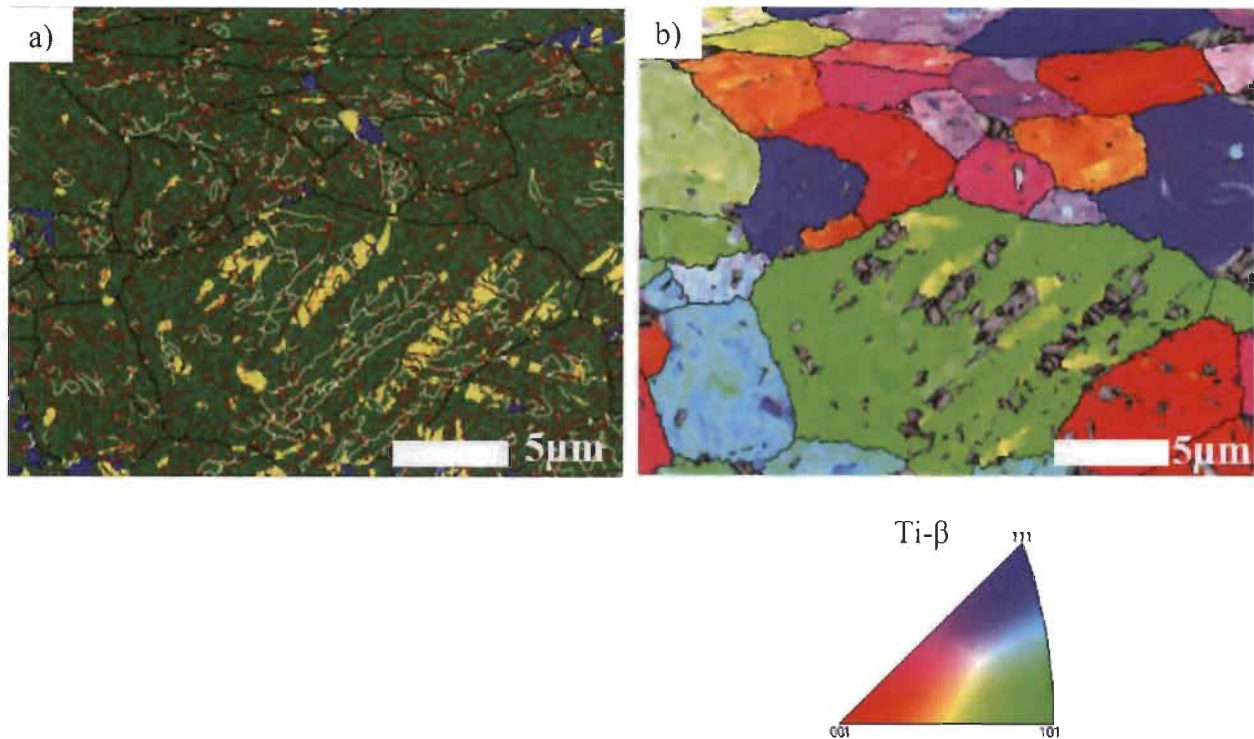


Figure 5.8 Cartographie EBSD reconstruite à partir de la cartographie EBSD de la figure 5.7 de l'échantillon 60% CR contenant 0.75% massique d'hydrogène représentée en a) coloration de phase et b) en coloration de figure de pôle inverse selon l'axe DL (La couleur bleue correspond au titane-alpha, la couleur jaune correspond à l'hydru de titane  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> et la couleur verte correspond à la phase Ti-β)

Nous précisons que la cartographie de la figure 5.8 a été reconstruite à l'aide du logiciel Meringue qui se base sur l'orientation de la phase héritée Ti- $\alpha$  pour reconstruire la phase mère Ti- $\beta$  qui était présente à haute température [212]. La cartographie obtenue confirme que la phase titane alpha retrouvée à la température ambiante suite aux analyses DRX et les caractérisations EBSD provient effectivement d'une phase mère titane bêta de structure cristalline cubique et de groupe d'espace Fm-3m (COD 1534878). Ainsi, la séquence des différentes transformations de phases qui se produisent au cours de la réaction d'absorption de l'hydrogène, mentionnée auparavant, a été confirmée. En outre, la relation d'orientation cristallographique entre la phase Ti- $\beta$  et la phase hydru de titane  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> a été également analysée à l'aide des mesures EBSD. Il a été trouvé que la relation d'orientation entre Ti- $\beta$  et  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> est la relation de Pitsch [215] indiquée dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 :Relation d'orientation cristallographique entre les phases Ti- $\beta$  et  $\delta$ -TiH<sub>x</sub>

Relation d'orientation	Plans parallèles	Directions parallèles
Pitsch	$\{100\}_{\delta\text{-TiH}_x} // \{110\}_{\text{Ti-}\beta}$	$\langle 110 \rangle_{\delta\text{-TiH}_x} // \langle 111 \rangle_{\text{Ti-}\beta}$

❖ 2<sup>ème</sup> région de la courbe d'absorption de l'hydrogène pour l'échantillon 60% CR :

Comme il a été détaillé précédemment, la deuxième section de la courbe d'hydrogénation correspond à l'insertion de l'hydrogène dans la phase titane-béta et le point 1 wt% représente le point de passage de la première partie de la courbe d'absorption à la deuxième partie. La cartographie de contraste de bandes et celle de répartition des phases sont présentées en figure 5.9.

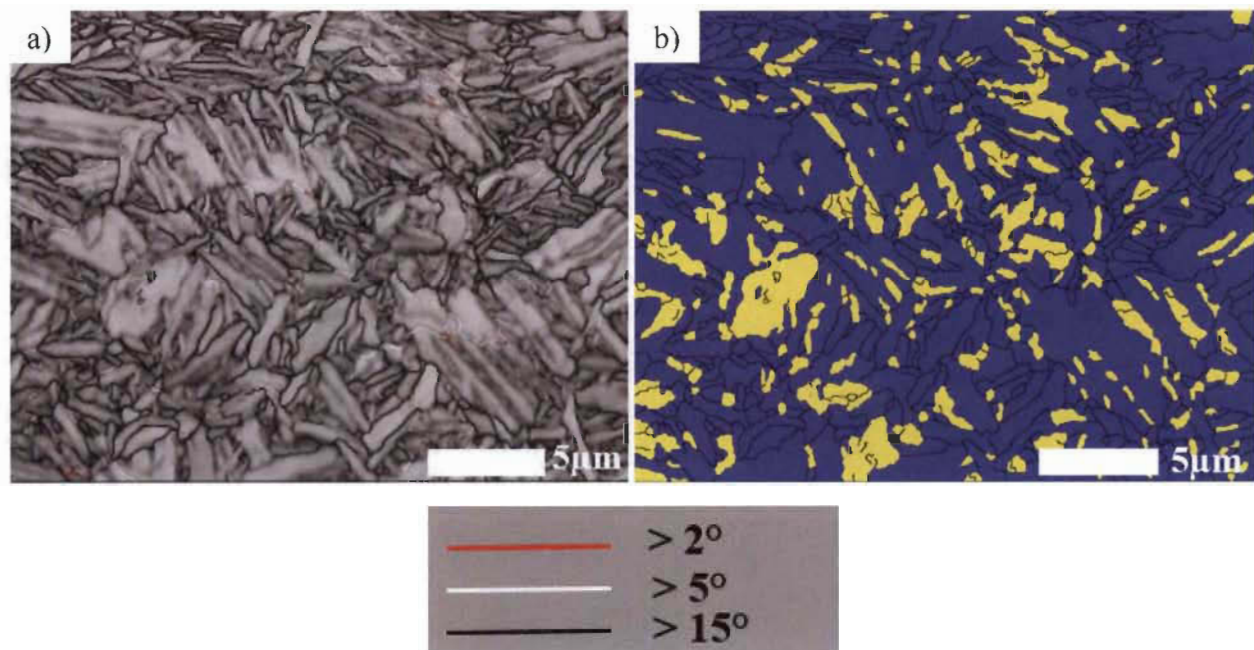


Figure 5.9 Cartographies EBSD de l'échantillon 60% CR contenant 1% massique d'hydrogène représentées en a) contraste de bande et en b) coloration de phases (La couleur bleue correspond au titane-alpha et la couleur jaune correspond à l'hydrure de titane  $\delta$ -TiH<sub>x</sub>)

La cartographie obtenue montre une microstructure très semblable à celle trouvée pour l'échantillon 0.75 wt% avec une augmentation de la taille des grains pour cet échantillon ; une augmentation qui reste légère mais notable. Ce léger accroissement de la taille des grains peut être expliqué par le grossissement des grains suite au maintien de la température d'hydrogénation. En effet, l'échantillon 1wt% a été exposé à la température de 550°C pendant 7 heures environ, donc 2

heures de plus que l'échantillon 0.75wt% (ceci est dû au temps nécessaire pour atteindre une capacité d'absorption donnée).

L'examen de la cartographie des phases montre la présence de la phase titane-alpha ainsi que l'hydruire de titane  $\delta$ -TiH<sub>x</sub>. Cependant, nous remarquons une diminution de la fraction de surface de la phase hydruire par rapport à la cartographie des phases de l'échantillon 0.75wt%, alors que nous sommes en présence d'une quantité plus importante d'hydrogène pour cet échantillon. Il est donc important de souligner que la technique EBSD est une technique locale qui analyse une zone prédéfinie d'un échantillon donné sans balayer la totalité de l'échantillon. La fraction de surface des phases présentes calculée à l'aide de cette technique reste donc qualitative et fortement dépendante de la zone analysée, ce qui peut expliquer la diminution inattendue de la fraction de surface de la phase hydruire pour l'échantillon 1wt% par rapport à celle de l'échantillon 0.75wt%. L'échantillon hydrogéné à 1.5wt% qui est un point intermédiaire de la deuxième section de la courbe d'absorption de l'hydrogène a été caractérisé par EBSD et la cartographie obtenue est présentée en figure 5.10.

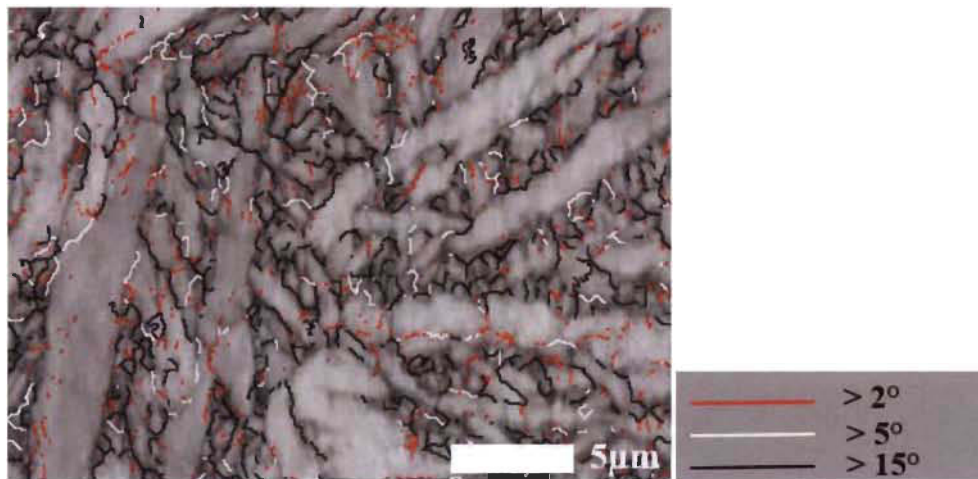
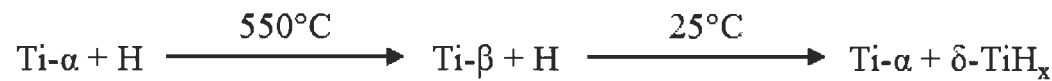


Figure 5.10 Cartographie de contraste de bande de l'échantillon 60% CR contenant 1.5% massique d'hydrogène

Nous notons que la cartographie de la figure 5.10 montre uniquement la phase hydruire de titane suite au choix de la zone analysée de cet échantillon. Nous constatons la conservation de la même microstructure visible dans les deux échantillons 0.75wt% et 1wt% avec un accroissement plus important de la taille de certains grains. L'échantillon laminé à 60% a atteint la capacité d'absorption de 1.5wt% en 9 heures environ. A la température de 550°C et lors de l'hydrogénation, l'échantillon 1.5wt% est constitué uniquement de la phase titane-béta avec l'hydrogène présent en



solution solide d'après le diagramme de phase Ti-H. La diminution graduelle de la température jusqu'à 25°C, engendre la réapparition de la phase titane-alpha et la formation de l'hydru de titane. La séquence de ces différentes transformations est illustrée dans le schéma ci-dessous :



❖ 3<sup>ème</sup> région de la courbe d'absorption de l'hydrogène pour l'échantillon 60% CR :

La troisième et dernière région de la courbe d'absorption d'hydrogène de l'échantillon 60% CR commence à environ 1.7 % massique. Cette région correspond à la nucléation de la phase hydrure et la transformation complète du titane en hydrure de titane à la fin de l'absorption. L'échantillon 2.6wt% a été sélectionné pour représenter cette dernière région dans notre analyse EBSD. La cartographie EBSD obtenue est présentée dans la figure 5.11.

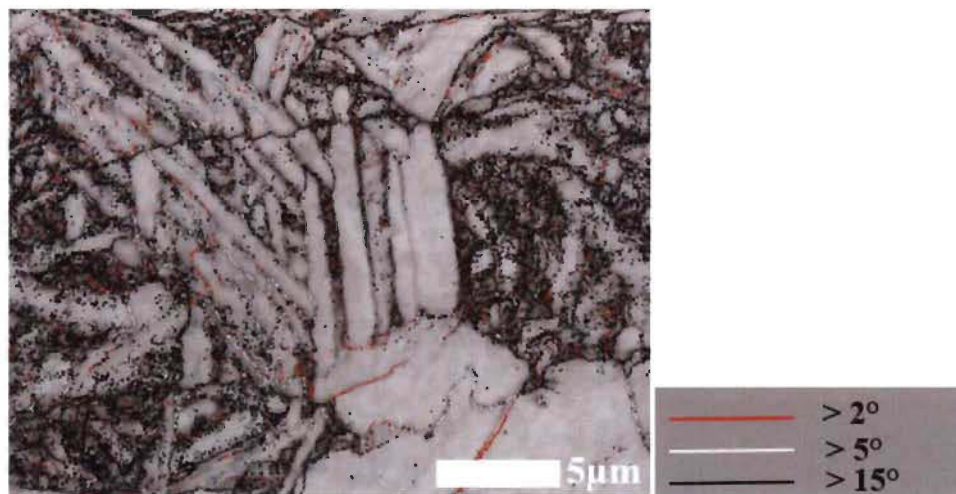


Figure 5.11 Cartographie de contraste de bande de l'échantillon 60%CR contenant 2.6% massique d'hydrogène

Nous notons que la zone analysée par EBSD montre uniquement la présence de l'hydru de titane. La cartographie de contraste de bandes montre que la même microstructure détectée auparavant a été retrouvée pour cet échantillon avec un grossissement beaucoup plus important de taille des grains visible dans une certaine zone de la cartographie (en bas à droite). Environ 13 heures d'absorption ont été estimées pour atteindre la capacité de 2.6 % massique de l'hydrogène. Selon le diagramme de phase, l'échantillon 60% CR initialement formée de l'unique phase titane-alpha a subi une transformation de phase vers le titane-béta lors de l'hydrogénation à 550°C, à 1.7 %

massique d'hydrogène, une nucléation de la phase hydrure de titane  $\delta\text{-TiH}_x$  a eu lieu. Lorsque l'échantillon a atteint 2.6 % massique d'hydrogène, ce dernier est entièrement constitué de la phase titane bêta et la phase hydrure de titane selon le diagramme de phase Ti-H.

Les analyses EBSD effectuées confirment donc que pratiquement tous les échantillons partiellement hydrogénés sont constitués des phases titane-alpha et hydrure de titane  $\delta\text{-TiH}_x$  à température ambiante tel que déterminé par DRX. En plus, toutes les transformations de phases subies par le Ti50A, ainsi que la température d'hydrogénation relativement élevée qui affecte directement la taille des grains, sont les facteurs responsables de la microstructure formée.

### 5.3 Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène des échantillons Ti50A laminés

Comme détaillé dans le premier chapitre, le processus d'absorption de l'hydrogène par les matériaux métalliques est composé de plusieurs étapes qui peuvent être résumées comme suit [50-54] :

- Transport de l'hydrogène en phase gazeuse jusqu'à la surface du matériau,
- Physisorption des molécules d'hydrogène à la surface du matériau,
- Dissociation moléculaire de l'hydrogène sous forme atomique et chimisorption en surface,
- Pénétration de surface par les atomes H, transition des atomes H de l'état chimisorbé à l'état soluté,
- Diffusion d'hydrogène dans la phase métal et/ou la phase hydrure et le mouvement de l'interface métal/hydrure.

Le schéma de la figure 5.12 illustre ces différentes étapes :

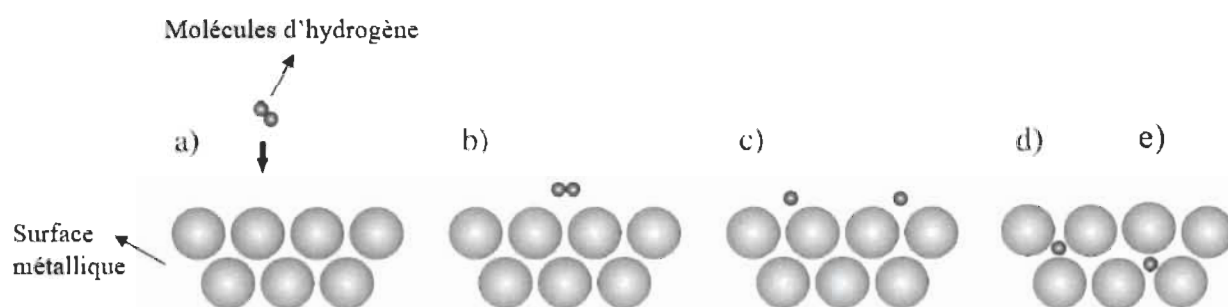


Figure 5.12 Représentation schématique des étapes d'absorption de l'hydrogène [61]

La forme des courbes d'absorption de l'hydrogène est généralement contrôlée par l'étape la plus lente dans la réaction qui est considérée comme l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène. Il a été montré dans la littérature que la cinétique d'absorption de l'hydrogène par les métaux peut suivre différents modèles correspondant à différents mécanismes de réactions à savoir :

- le modèle de nucléation et croissance,
- le modèle du volume contractant
- le modèle de Ginstling-Brounshtein [137-142].

Le tableau 5.1 illustre l'équation relative à chaque modèle de cinétique ainsi qu'une brève description du modèle en question.

Tableau 5.3 Equations des modèles de l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène [137-142]

Nom du modèle	L'équation du modèle	Brève description du modèle
Nucléation et croissance JMA [137,138]	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt$ $\alpha = \%H_{abs}/\%H_{max}$ <p>k : constante cinétique t : temps n : dimensionnalité</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La nucléation et la croissance de la nouvelle phase hydrure commencent aléatoirement dans le volume et à la surface de la première phase (métal).</li> <li>• La vitesse de l'interface métal/hydrure est constante c'est à dire la croissance de la phase hydrure est l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption (en supposant que la diffusion de l'hydrogène est comparativement rapide).</li> <li>• n : Dimensionnalité de la croissance de la nouvelle phase hydrure (n=2 : Croissance bidimensionnelle, n=3 Croissance tridimensionnelle).</li> </ul>

Modèle du volume contractant CV [137]	$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = kt$ $\alpha = \%H_{abs}/\%H_{max}$ <p>k : constante cinétique t : temps n : dimensionnalité</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La nucléation de la nouvelle phase hydrure commence à la surface de la particule (une fine couche) et la croissance se poursuit de la surface vers le volume.</li> <li>• La vitesse de l'interface métal/hydrure est constante c'est à dire la croissance de la phase hydrure est l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption (en supposant que la diffusion de l'hydrogène est comparativement rapide).</li> <li>• n : Dimensionnalité de la croissance de la nouvelle phase hydrure (n=2 : Croissance bidimensionnelle, n=3 Croissance tridimensionnelle).</li> </ul>
Ginstling-Brounshtein %GB2D [142,153]	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = kt$ $\alpha = \%H_{abs}/\%H_{max}$ <p>k : constante cinétique t : temps</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption est la diffusion de l'hydrogène à travers la nouvelle phase hydrure : La vitesse de l'interface métal/hydrure diminue avec le temps</li> <li>• Croissance bidimensionnelle de la nouvelle phase hydrure</li> </ul>
Ginstling-Brounshtein GB3D [142,153]	$1 - \left(\frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$ $\alpha = \%H_{abs}/\%H_{max}$ <p>k : constante cinétique t : temps</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption est la diffusion de l'hydrogène à travers la nouvelle phase hydrure : La vitesse de l'interface métal/hydrure diminue avec le temps</li> <li>• Croissance tridimensionnelle de la nouvelle phase hydrure</li> </ul>

Dans l'équation du modèle de la cinétique d'absorption,  $\alpha$  est le rapport de la quantité d'hydrogène absorbée dans l'échantillon divisée par la capacité d'absorption maximale de l'échantillon ( $\alpha = \%H_{\text{abs}}/\%H_{\text{max}}$ ) alors que  $k$  représente la constante cinétique de la vitesse de la réaction d'absorption.

Dans le but de déterminer le modèle de la cinétique d'hydrogénation correspondant à chaque réaction d'absorption de l'hydrogène, la partie gauche de l'équation de chaque modèle énuméré dans le tableau 5.3, qui est fonction uniquement du taux d'avancement de la réaction  $\alpha$ , a été tracée en fonction du temps  $t$  à l'aide des fichiers des données expérimentales (le pourcentage d'hydrogène absorbé à chaque instant  $t$ ). Des régressions linéaires ont été effectuées sur les courbes résultantes pour chaque modèle. Barkhordarian et al. ont calculé les régressions linéaires de 20% à 80% de l'achèvement de la réaction [141]. Khajavi et al. ont calculé les régressions de 10% à 90% de l'achèvement de la réaction [114]. Nous avons calculé nos régressions linéaires de 1% à 99% ( $0.01 < \alpha < 0.99$ ) de l'avancement de la réaction afin d'obtenir une gamme plus large d'ajustement de la réaction tout en retirant les périodes transitoires au début et à la fin de la réaction d'hydrogénation. En effet, la durée moyenne de l'absorption pour nos échantillons est beaucoup plus élevée que les échantillons utilisés par Barkhordarian et al. et Khajavi et al. Par conséquent, le choix d'un intervalle de régression de 10% à 90% par exemple, engendrerait une énorme suppression des données expérimentales pour une durée non négligeable du déroulement de la réaction ce qui peut fausser les résultats obtenus. Une fois toutes les régressions linéaires faites, le bon modèle à choisir parmi les différents modèles testés est celui qui présente le meilleur ajustement linéaire aux données [205]. Le coefficient d'ajustement linéaire est également calculé. Plus ce coefficient est proche de 1, plus la courbe est linéaire et plus le modèle est correct.

Dans cette partie, la cinétique d'absorption de l'hydrogène des échantillons laminés à la vitesse de déformation de 8 tr/min et à différents taux de réductions de 30%, 60% et 85% sera analysée, ainsi que la cinétique d'absorption des échantillons laminés jusqu'à 77% de réduction et à différentes vitesses de déformation de 1 tr/min, 4 tr/min, 8 tr/min et 16 tr/min afin de déterminer l'effet du taux de réduction et de la vitesse de laminage sur la cinétique d'hydrogénation.

### **5.3.1 Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène des échantillons laminés à différents taux de réduction**

Nous avons commencé par l'étude de la cinétique d'absorption de l'hydrogène des échantillons laminés à la même vitesse de déformation de 8 tr/min et à différents taux de réduction de 30%,

60% et 85% afin de mieux comprendre l'effet du taux de réduction lors du laminage sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène.

- ❖ Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 30% CR :

Nous rappelons que l'échantillon laminé jusqu'au taux de réduction de 30% et hydrogéné a atteint l'absorption complète de l'hydrogène de 4 % massique au bout de 42 heures environ (Figure 5.1). La courbe d'absorption de cet échantillon a été corrélée aux équations des modèles listées dans le tableau 5.3 et en suivant la méthode décrite ci-dessus. Les résultats obtenus sont rapportés dans la figure 5.13.

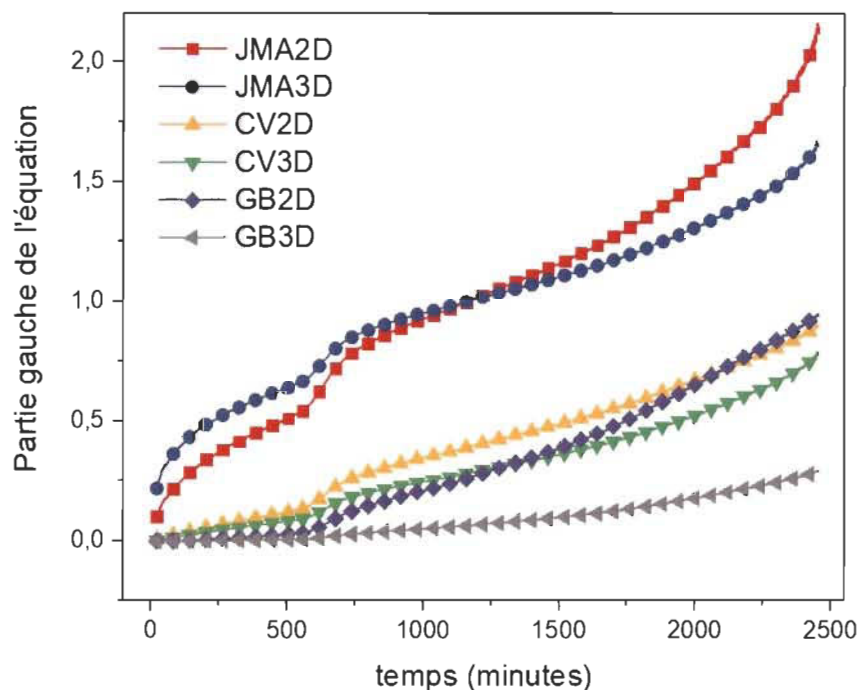


Figure 5.13 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 30% CR en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3

Nous constatons que les courbes obtenues présentent deux différentes sections séparées par une phase de transition : une première section du début de la réaction jusqu'à 560 minutes et une deuxième section de 690 minutes jusqu'au la fin de la réaction. L'intervalle entre 560 minutes et 690 minutes correspond à une étape de transition. En examinant la courbe d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 30% CR de la figure 5.1, nous constatons qu'à 560 minutes

d'hydrogénation, la capacité d'hydrogène absorbé est de l'ordre de 1 % massique et à 690 minutes d'hydrogénation, la capacité atteint 1.7 % massique d'hydrogène absorbé. Ceci suggère un éventuel changement du modèle cinétique de la réaction d'absorption de l'hydrogène ou une éventuelle variation des paramètres pour un même modèle, ce qui explique les discontinuités qui apparaissent sur la courbe d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 30% CR et la présence de trois différentes régions : une région de début de la réaction jusqu'à 1% massique, une région de 1% jusqu'à 1.7 % massique et une troisième région de 1.7% massique jusqu'à la fin de la réaction d'absorption de l'hydrogène. Par conséquent, les deux sections de la figure 5.13 ont été analysées séparément afin de déduire le modèle de cinétique suivi dans chaque section de la courbe. Ces résultats sont présentés sur les courbes de la figure 5.14 et les valeurs numériques des ajustements linéaires dans chaque section sont rapportés dans le tableau 5.4

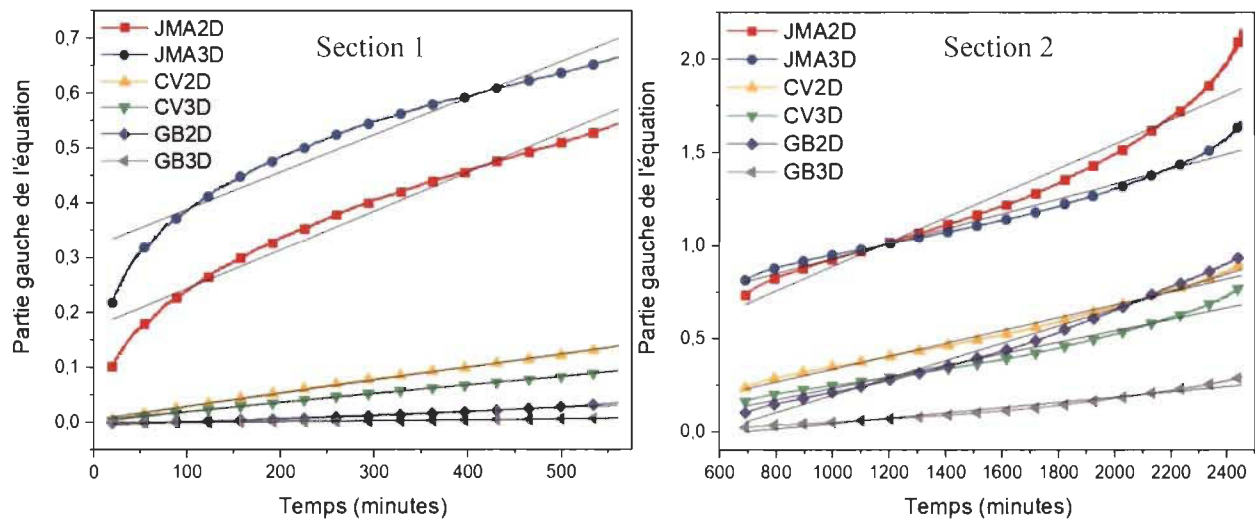


Figure 5.14 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 30% CR dans les deux différentes sections en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3, les lignes droites sont les ajustements linéaires aux données dans chaque section

Tableau 5.4 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.14



Equation	$y = a + k * x$					
Modèle	JMA2D	JMA3D	CV2D	CV3D	GB2D	GB3D
Coef. d'ajustement $R^2$ :Section 1	0.96389	0.9377	<u>0.99747</u>	<u>0.99799</u>	0.968	0.9662
Coef. d'ajustement $R^2$ :Section 2	0.95785	0.97337	<u>0.98881</u>	0.96892	0.9807	0.95689

Nous précisons que l'équation  $y = a + k * x$  est l'équation correspondante au modèle cinétique en question ; y est la partie gauche de l'équation qui est fonction du taux d'avancement de la réaction  $\alpha$  ( $y=g(\alpha)$ ), x est le temps de l'hydrogénation en minutes, alors que k représente la pente du modèle cinétique qui n'est rien d'autre que la constante cinétique de la vitesse de la réaction d'absorption, qui est fortement dépendante des conditions expérimentales (température, pression).

En ce qui concerne la première section de la courbe d'absorption d'hydrogène de l'échantillon 30% CR, les valeurs des coefficients d'ajustement énumérées dans le tableau 5.4 montrent que la courbe d'absorption suit le modèle du volume contractant CV. Cependant, il n'est pas évident de trancher quant à dimensionnalité de la croissance de la phase hydrure (bidimensionnelle ou tridimensionnelle). Pour cela, nous avons tracé les courbes des valeurs résiduelles pour les deux modèles CV2D et CV3D afin d'identifier le bon modèle correspondant à la première section de la courbe d'absorption de l'hydrogène (Figure 5.15). Nous rappelons que les valeurs résiduelles sont les points de la courbe des étapes limitantes de la vitesse de la réaction qui n'appartiennent pas à la ligne droite de l'ajustement linéaire correspondant.

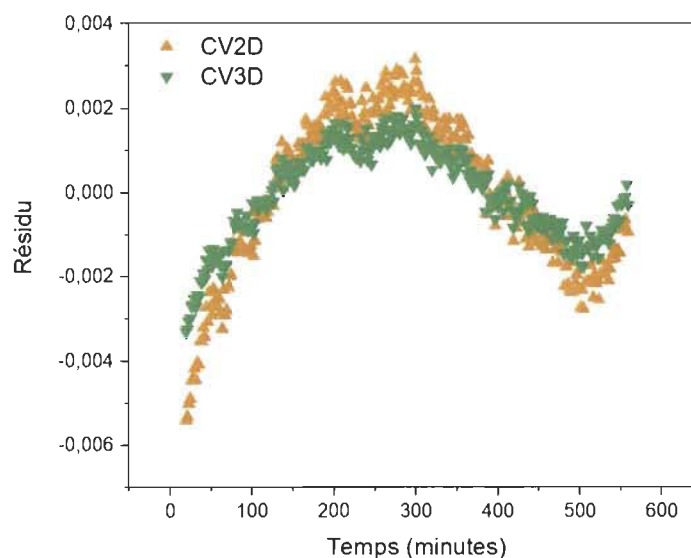




Figure 5.15 Courbes des valeurs résiduelles des ajustements linéaires CV2D et CV3D des cinétiques d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 30% CR dans la première section

Nous remarquons que les deux courbes ont presque le même nombre des valeurs résiduelles avec une tendance légèrement meilleure pour le modèle CV3D. De plus, le coefficient d'ajustement linéaire du modèle CV3D est légèrement meilleur que celui du CV2D. Nous pouvons en conclure que le modèle de la cinétique d'absorption suivi par la première section de la courbe est probablement le CV3D. Quant à la deuxième section de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon 30% CR, les coefficients d'ajustements linéaires du tableau 5.4 montre que le modèle suivi par cette partie de la courbe est le CV2D. En outre, les constantes cinétiques pour le modèle correspondant à la réaction d'absorption de l'échantillon 30% CR ont été calculées et sont présentés dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon 30% CR

30% CR	Section 1	Section 2
Modèle cinétique	CV3D	CV2D
Constante cinétique k	$1.61307 \times 10^{-4}$	$3.46035 \times 10^{-4}$

Nous concluons donc que la réaction de l'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 30% CR suit le modèle cinétique du volume contractant, c'est-à-dire, que la nucléation de la phase hydrure commence à la surface de la particule et la croissance se poursuit de la surface vers le volume. En plus, ce modèle cinétique indique que la croissance de la phase hydrure est l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption. En outre, nous notons un changement de la dimensionnalité de la croissance de l'hydrure lors de l'hydrogénation : nous avons identifié une croissance tridimensionnelle de l'hydrure de début de la réaction d'absorption jusqu'à 1% massique. Ensuite, la croissance de l'hydrure est devenue bidimensionnelle de 1.7% massique jusqu'à la fin de l'absorption complète de 4%. Nous rappelons que la région de la courbe d'absorption de 1% jusqu'à 1.7% massique est une section de transition où les deux modèles se confondent. En outre, le changement de la cinétique lors de l'hydrogénation est également visible avec le changement de la constante cinétique, ce qui confère à la courbe d'absorption sa forme actuelle (la présence de différentes régions).

- ❖ Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 60% CR :

Quant à l'échantillon Ti50A laminé jusqu'à 60% et hydrogéné, la courbe d'absorption de l'hydrogène atteint l'hydrogénation complète (4wt%) en 29 heures environ. La courbe d'absorption obtenue a été examinée en utilisant les différents modèles cinétiques illustrés dans le tableau 5.3. La figure 5.16 montre les différentes courbes obtenues :

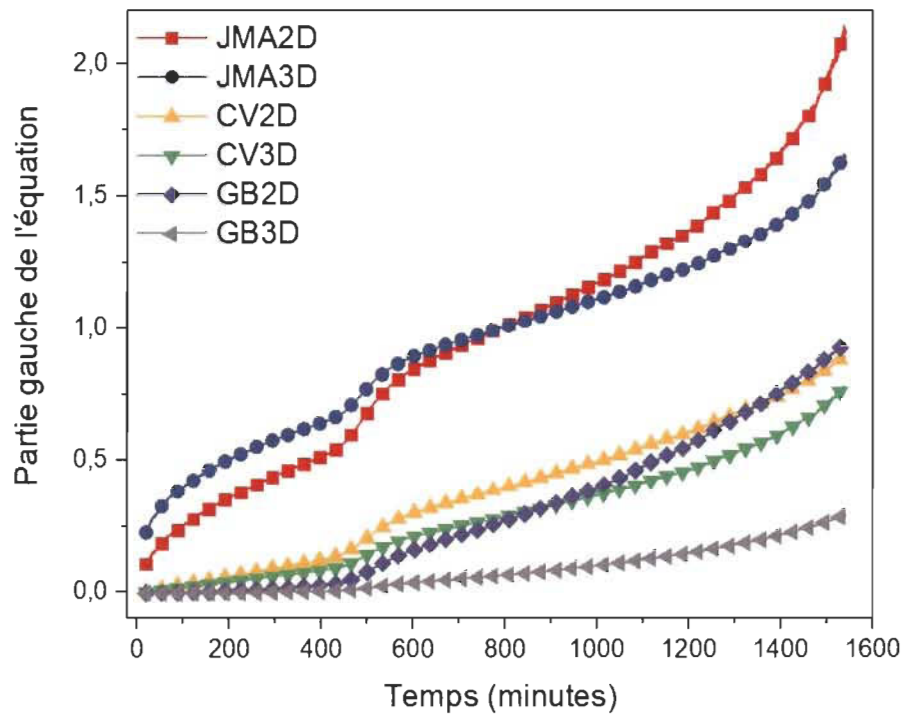


Figure 5.16 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 60% CR en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3

Nous remarquons que l'échantillon 60% CR présente le même comportement que l'échantillon 30% CR. En fait, nous sommes en présence de deux sections différentes pour les modèles de cinétique d'hydrogénation testés. D'après la figure 5.16, la première section de la courbe s'arrête à 440 minutes. On observe tout comme précédemment une phase de transition, de 440 min à 555 min, pour donner suite à une deuxième section de 550 minutes jusqu'à la fin de la réaction d'absorption de l'hydrogène. L'examen de la courbe d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 60% CR visible dans la figure 5.1 montre que à 440 minutes, l'échantillon 60% CR atteint 1% d'absorption et à 550 minutes, il atteint 1.7% d'absorption de l'hydrogène. Ceci est en accord avec

les résultats obtenus pour l'échantillon 30% CR. En effet, un changement du modèle cinétique ou de ses paramètres se produit toujours aux capacités d'absorption de l'hydrogène de 1% et de 1.7 % massique. Nous avons alors analysé les deux différentes sections séparément afin de conclure le bon modèle suivi dans chaque section de la courbe. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 5.17. Les résultats numériques relatifs aux ajustements linéaires des courbes résultantes sont mentionnés dans le tableau 5.6.

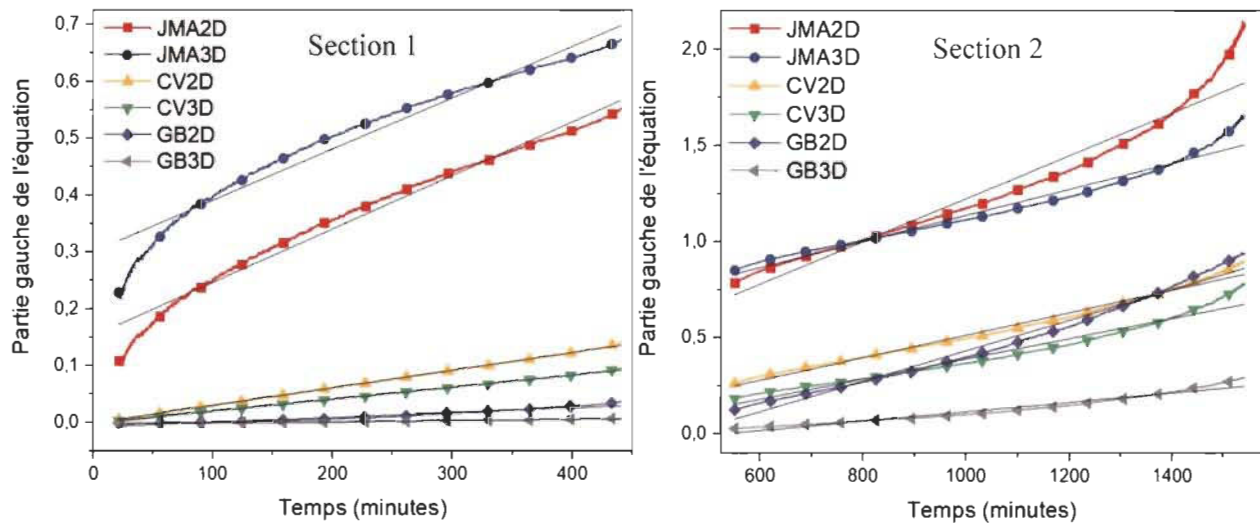


Figure 5.17 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 60% CR dans les deux différentes sections en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3, les lignes droites sont les ajustements linéaires aux données dans chaque section

Tableau 5.6 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.17

Equation	$y = a + b * x$					
Modèle	JMA2D	JMA3D	CV2D	CV3D	GB2D	GB3D
Coef. d'ajustement $R^2$ :Section 1	0.97949	0.95809	<u>0.99958</u>	<u>0.99944</u>	0.94577	0.94343
Coef. d'ajustement $R^2$ :Section 2	0.95153	0.96795	<u>0.98688</u>	0.96524	0.98087	0.9559

Le même comportement suivi par l'échantillon 30% CR est encore une fois retrouvé pour l'échantillon 60% CR. En effet, la première section de la courbe d'absorption pour cet échantillon

suit le modèle du volume contractant tout en étant difficile de trancher entre une croissance bidimensionnelle (CV2D) ou tridimensionnelle (CV3D) de la phase hydrure. Les courbes des valeurs résiduelles de ces deux modèles de cinétiques ont été également tracées pour cet échantillon et les résultats sont visibles dans la figure 5.18.

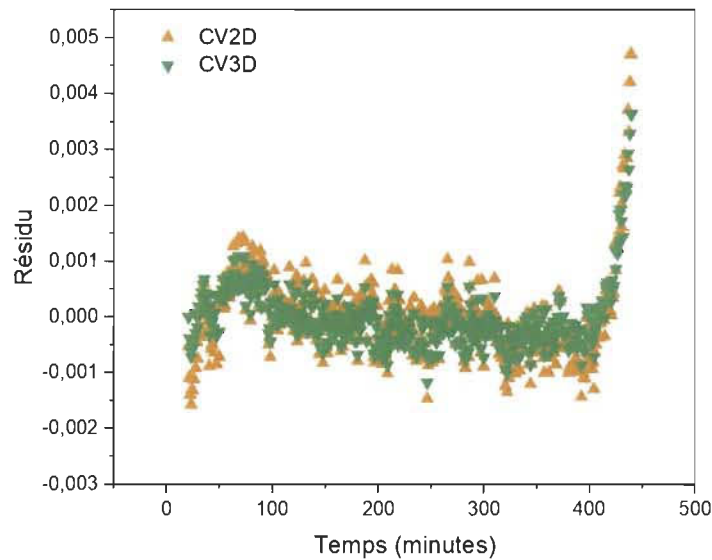


Figure 5.18 Courbes des valeurs résiduelles des ajustements linéaires CV2D et CV3D des cinétiques d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 60% CR dans la première section

Nous constatons que les deux courbes présentent pratiquement le même nombre des valeurs résiduelles avec une légère amélioration pour le modèle CV3D. Cependant, il serait quand même difficile de trancher entre les deux dimensionnalités du modèle CV. En ce qui concerne la deuxième section de la courbe 60% CR, le meilleur coefficient d'ajustement a été attribué au modèle CV2D. Les constantes cinétiques relatives à la réaction d'hydrogénation de l'échantillon 60% CR sont présentées dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon 60% CR

60% CR	Section 1	Section 2
Modèle cinétique	CV3D	CV2D
Constante cinétique k	$2.12902 \cdot 10^{-4}$	$5.84551 \cdot 10^{-4}$

Nous retrouvons donc le même comportement suivi par l'échantillon 30% CR malgré la différence de la cinétique d'absorption entre ces deux échantillons, qui est encore une fois mise en évidence par le changement des constantes cinétiques de la vitesse d'absorption. Cependant, le mécanisme de la réaction d'absorption de l'hydrogène par le Ti50A correspond toujours au modèle du volume contractant. En effet, l'échantillon 60% CR suit le modèle CV avec une croissance tridimensionnelle de la phase hydrure de début de la réaction d'absorption jusqu'à la capacité d'absorption de 1 % massique. Ensuite, l'échantillon suit le modèle CV avec une croissance bidimensionnelle de 1.7 % massique d'hydrogène jusqu'à la fin de la réaction d'hydrogénation (4 wt%).

❖ Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 85% CR :

L'échantillon laminé à 85% de réduction et hydrogéné a montré la meilleure cinétique d'absorption de l'hydrogène parmi les échantillons étudiés. En effet, cet échantillon a absorbé 4 % massique d'hydrogène au bout de 4 heures environ. Dans le but de déterminer le modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène suivi par cet échantillon, les données expérimentales de la courbe d'hydrogénation ont été analysées à l'aide des équations des différents modèles de cinétique listées dans le tableau 5.3. Les courbes des étapes limitantes de la vitesse de la réaction d'absorption sont présentées dans la figure 5.19.

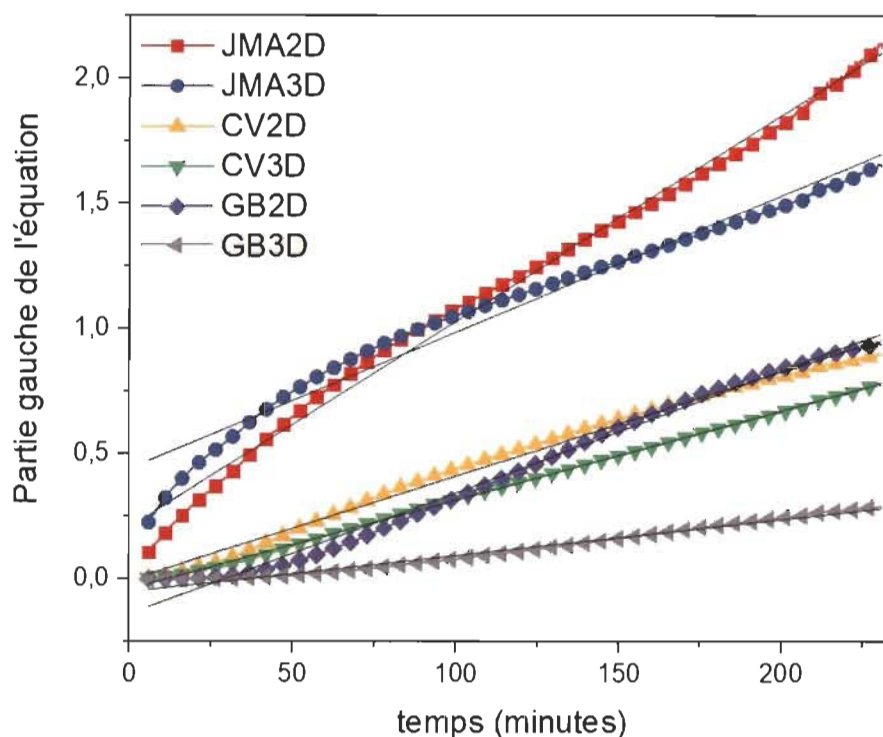


Figure 5.19 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 85% CR en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3, les lignes droites sont les ajustements linéaires aux données

D'après la figure 5.19, nous remarquons que la situation pour cet échantillon 85% CR est différente des deux autres échantillons (30% CR et 60% CR) étudiés auparavant. En effet, nous notons que les courbes des modèles de cinétique pour cet échantillon ne présentent pas différentes sections comme cela a été le cas des deux autres échantillons. Ceci est en accord avec la courbe d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 85% CR présentée dans la figure 5.1. Nous avons donc analysé la totalité des courbes obtenues en y dressant les régressions linéaires qui sont tracées directement sur la figure 5.19. Les coefficients d'ajustements pour chaque modèle testé sont illustrés dans le tableau 5.8.

Tableau 5.8 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.19

Equation	$y = a + b * x$					
Modèle	JMA2D	JMA3D	CV2D	CV3D	GB2D	GB3D
Coef. d'ajustement $R^2$	0.99283	0.97005	0.99099	<u>0.99936</u>	0.99083	0.98307

D'après les résultats du tableau 5.8, le meilleur coefficient d'ajustement est attribué au modèle CV3D. Le tableau ci-dessous résume les paramètres cinétiques concernant l'échantillon 85%.

Tableau 5.9 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon 85% CR

85% CR	
Modèle cinétique	CV3D
Constante cinétique k	0.00356

En conclusion, nous affirmons que la rapidité relative de la cinétique d'absorption de cet échantillon est attribuée à la croissance tridimensionnelle de la phase hydrure durant tout le processus d'hydrogénation. En plus, nous confirmons que le mécanisme d'hydrogénation du titane commercial Ti50A laminé est régi par le modèle du volume contractant quel que soit le taux de réduction appliqué lors du laminage à froid. Cependant, la différence de la vitesse d'absorption de l'hydrogène pour les trois échantillons laminés étudiés est régie par la différence de la constante cinétique de la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène. Dans le but de mieux élucider le comportement des échantillons laminés en terme de cinétique d'absorption de l'hydrogène, les constantes cinétiques des échantillons laminés ont été tracées en fonction du taux de réduction lors du laminage à froid (Figure 5.20)

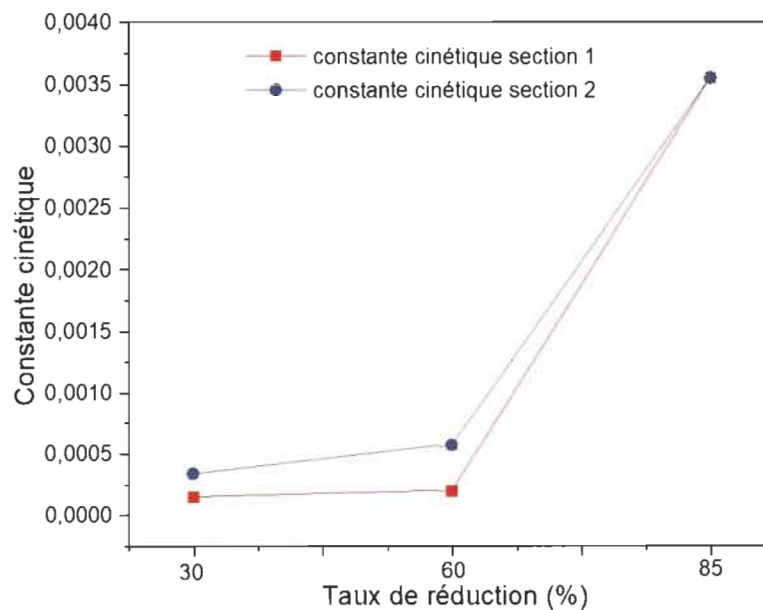


Figure 5.20 Evolution de la constante cinétique en fonction du taux de réduction

Nous notons que la constante cinétique de la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène augmente avec le taux de réduction lors du laminage à froid, ce qui correspond à une amélioration de la cinétique d'absorption de l'hydrogène avec le taux de réduction tel qu'il a été montré dans la figure 5.1. Nous rappelons que l'échantillon 85% CR a atteint l'absorption complète en 4 heures environ, contre 29 heures pour l'échantillon 60 % CR et 42 heures pour l'échantillon 30% CR. En outre, nous notons que l'absorption de l'hydrogène pour les échantillons 30% CR et 60% CR est plus rapide dans la section 2 (constantes cinétiques de la section 2) de la courbe que dans la section 1 (constantes cinétique de la section 1). Ceci signifie que la vitesse d'absorption de 1.7 % jusqu'à 4 % est plus rapide que celle du début de la réaction jusqu'à 1 % massique pour ces deux échantillons. En ce qui concerne l'échantillon 85% CR, les deux constantes cinétiques relatives à l'absorption de l'hydrogène du début de la réaction jusqu'à 1% et de 1.7% jusqu'à la fin de l'absorption sont pratiquement identiques et ne peuvent pas être distinguées ( $k_{85\%CR} = 0.00356$ ) ce qui confère à la courbe d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon 85% CR sa forme continue.

### **5.3.2 Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène des échantillons laminés à différentes vitesses de laminage**

Dans une seconde partie, les courbes d'absorption de l'hydrogène des échantillons Ti50A laminés jusqu'à taux de réduction de 77% et à différentes vitesses de laminage de 1 tr/min, 4 tr/min, 8 tr/min et 16 tr/min ont été également analysés en utilisant les équations des modèles de cinétique d'hydrogénation listées dans le tableau 5.3 et en suivant toujours la même méthode d'identification du modèle cinétique afin de déterminer l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption pour chaque échantillon étudié.

#### **❖ Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 1 tr/min**

L'échantillon du titane laminé à la vitesse de déformation de 1 tr/min a montré la meilleure cinétique parmi tous les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation. Nous notons que l'absorption complète pour cet échantillon est atteinte au bout de 8 heures environ. La courbe d'absorption a été examinée et les résultats obtenus sont montrés dans la figure 5.21.



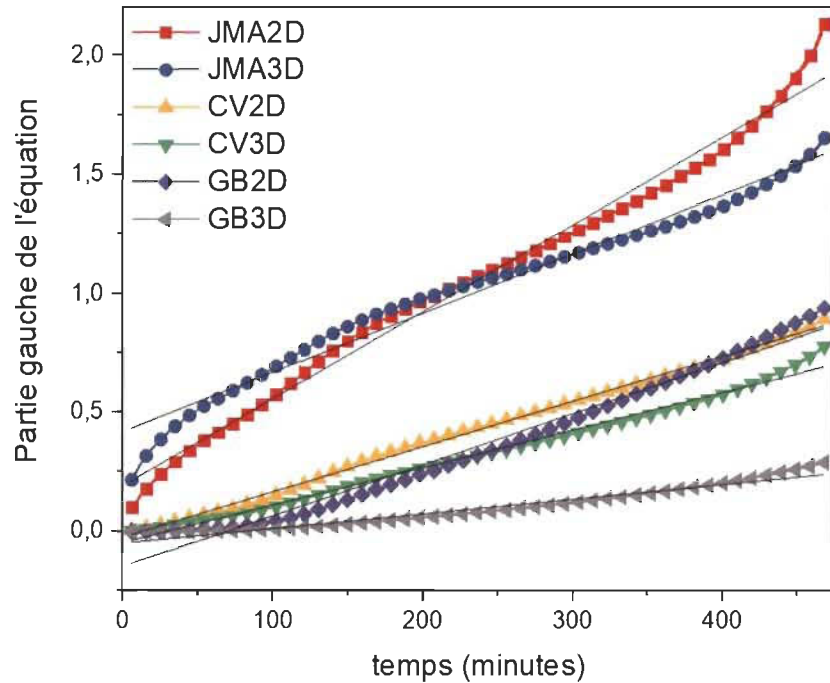


Figure 5.21 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 1 tr/min en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3, les lignes droites sont les ajustements linéaires aux données

Nous constatons que toutes les courbes correspondantes aux différents modèles cinétiques sont constituées d'une seule section. Ceci est en accord avec la courbe d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 1 tr/min. La totalité de la courbe a été alors linéarisée et les régressions linéaires obtenues sont présentées en lignes noires dans la figure 5.21. En outre, les coefficients d'ajustement linéaires pour chaque modèle sont mentionnés dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.21

Equation	$y = a + b * x$					
Modèle	JMA2D	JMA3D	CV2D	CV3D	GB2D	GB3D
Coef. d'ajustement $R^2$	0.98937	0.9768	<u>0.99764</u>	0.99177	0.97676	0.95278

Les valeurs des coefficients d'ajustement obtenues montrent que la courbe d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 1 tr/min suit le modèle le modèle du volume contractant avec une croissance bidimensionnelle de la phase hydrure durant tout le processus d'hydrogénation. Le

tableau 5.11 résume les paramètres cinétiques relatifs à la courbe d'absorption de l'échantillon laminé à 1 tr/min.

Tableau 5.11 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon laminé à 1 tr/min

1 tr/min	
Modèle cinétique	CV2D
Constante cinétique k	0.0019

❖ Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 4 tr/min

Quant à l'échantillon laminé à 4 tr/min, l'hydrogénation complète du titane Ti50A a été atteinte au bout de 12 heures. La détermination du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène pour cet échantillon est présentée dans la figure 5.22.

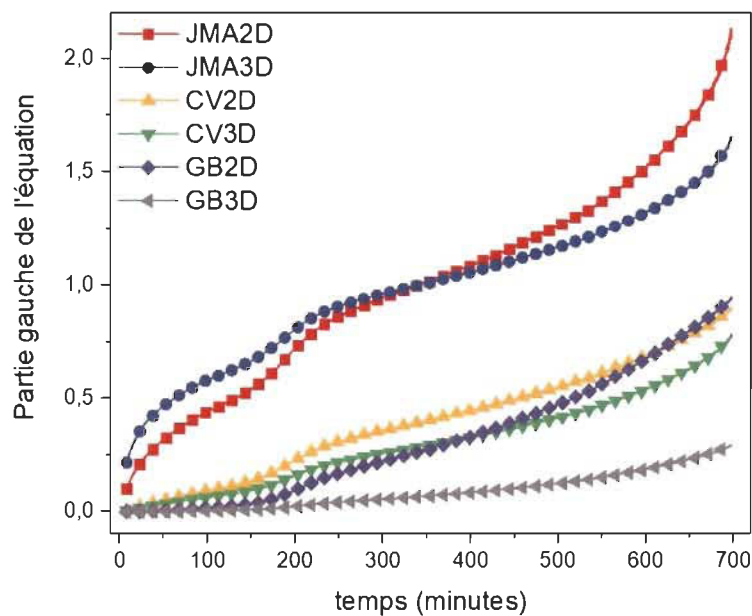


Figure 5.22 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 4 tr/min en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3

Les courbes obtenues montrent la présence de deux sections distinctes : une première section qui s'arrête à 150 minutes et une deuxième section qui commence de 220 minutes jusqu'à la fin de l'hydrogénation. La courbe d'absorption de l'hydrogène de cet échantillon montre qu'à 150 minutes, la capacité d'hydrogène absorbé est de l'ordre de 1 % et à 220 minutes d'hydrogénation, la capacité d'absorption atteint 1.7 % massique. Ceci est en accord avec les résultats obtenus pour les échantillons laminés à la vitesse de laminage fixe de 8 tr/min et à différents taux de réduction. En effet, un changement du modèle de la cinétique ou de ses paramètres est observée aux capacités d'absorption de 1 % et 1.7 % massique d'hydrogène. La première et seconde sections d'intérêt qui sont dépendant de la capacité d'absorption de l'hydrogène, ainsi que leurs régressions linéaires correspondantes sont respectivement présentées sur la figure 5.23. Les valeurs des ajustements linéaires sont listées dans le tableau 5.12.

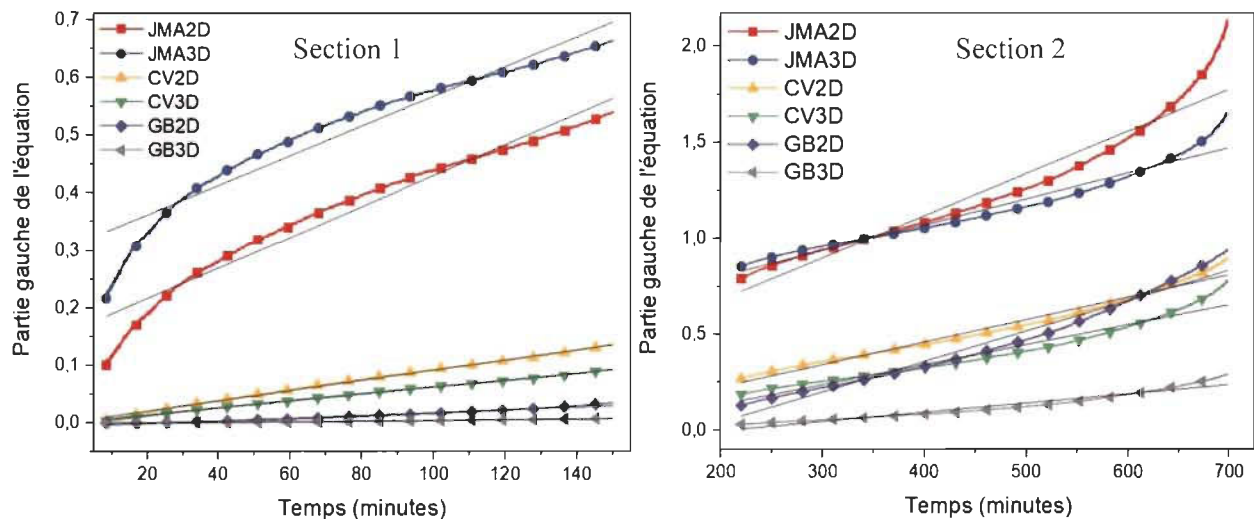


Figure 5.23 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 4 tr/min dans les deux différentes sections en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3, les lignes droites sont les ajustements linéaires aux données dans chaque section

Tableau 5.12 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.23.

Equation	$y = a + b * x$					
Modèle	JMA2D	JMA3D	CV2D	CV3D	GB2D	GB3D
Coef. d'ajustement	0.9614	0.93376	<u>0.99703</u>	<u>0.99755</u>	0.96667	0.96483
R <sup>2</sup> :Section 1						
Coef. d'ajustement	0.9409	0.95883	<u>0.97819</u>	0.95356	0.96888	0.94047
R <sup>2</sup> :Section 2						

En ce qui concerne la première section, la courbe d'absorption suit le modèle du volume contractant CV mais les coefficients d'ajustements de ces deux modèles CV2D et CV3D sont relativement proches. Il serait donc difficile de trancher entre les deux modèles. Pour cela, les courbes des valeurs résiduelles des deux modèles ont été tracées (Figure 5.24).

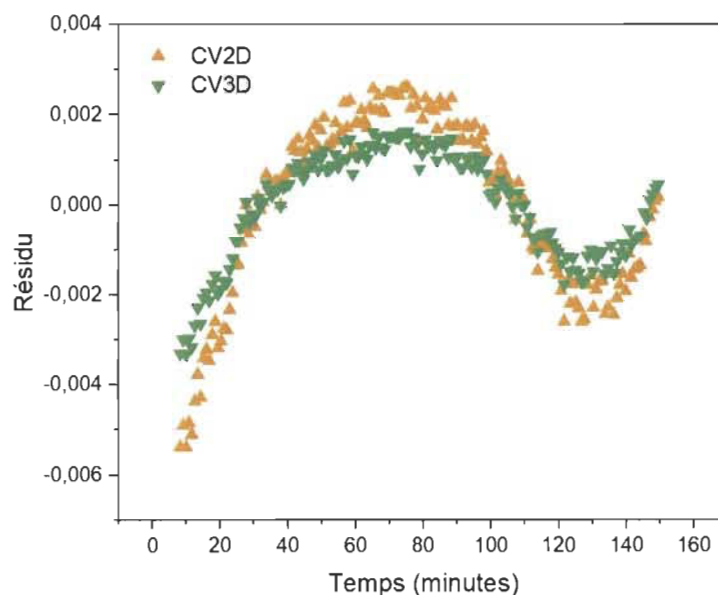


Figure 5.24 Courbes des valeurs résiduelles des ajustements linéaires CV2D et CV3D des cinétiques d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 4 tr/min dans la première section

Nous constatons que les deux courbes ont presque le même nombre de valeurs résiduelles avec une meilleure tendance pour le modèle CV3D. Cette même tendance est retrouvée également au niveau des coefficients d'ajustement. Nous concluons donc que le modèle suivi par l'échantillon laminé à 4 tr/min pour la première section, c'est-à-dire du début de la réaction jusqu'à 1%, est le CV3D. En ce qui concerne la deuxième section de la courbe d'hydrogénation, c'est-à-dire de 1.7 % jusqu'à

l'absorption complète, les valeurs obtenues montrent que la courbe suit le modèle CV2D. Les constantes cinétiques ont été calculées et sont mentionnées dans le tableau 5.13.

Tableau 5.13 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon laminé à 4 tr/min

4 tr/min	Section 1	Section 2
Modèle cinétique	CV3D	CV2D
Constante cinétique k	$6.0075 \cdot 10^{-4}$	0.00117

❖ Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 8 tr/min

L'échantillon laminé à 8 tr/min a atteint l'absorption complète au bout de 18 heures. Ce dernier a été étudié en utilisant les différents modèles de cinétiques d'hydrogénation et les résultats sont présentés dans la figure 5.25.

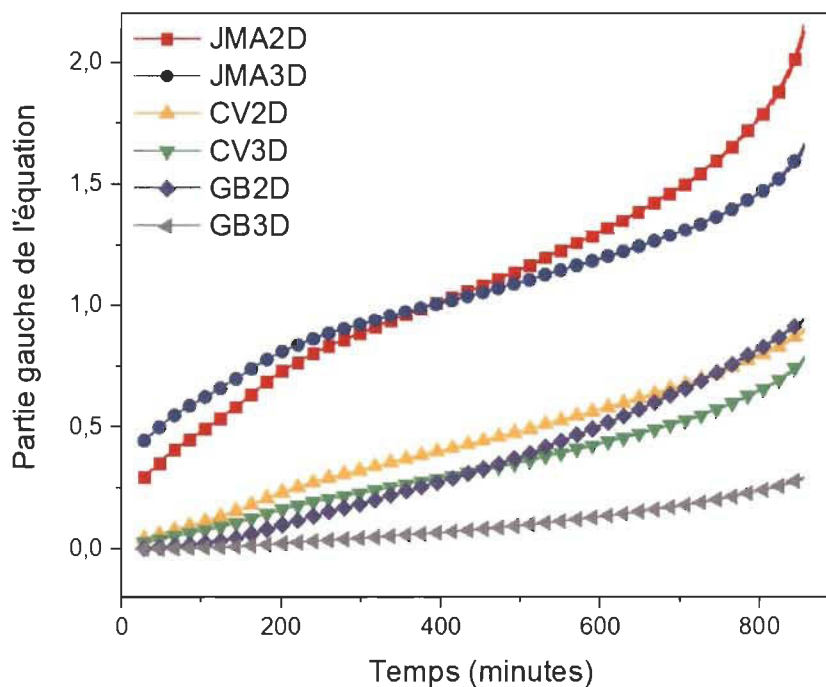


Figure 5.25 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 8 tr/min en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3

Les régressions linéaires ont été tracées pour chaque section des courbes obtenues. La première section du début de la réaction jusqu'à 1% (150 minutes) et la deuxième section de 1.7 % (245 minutes) jusqu'à la fin de l'hydrogénation. Les résultats sont présentés sur la figure 5.26 et les valeurs des ajustements linéaires sont données dans le tableau 5.14.

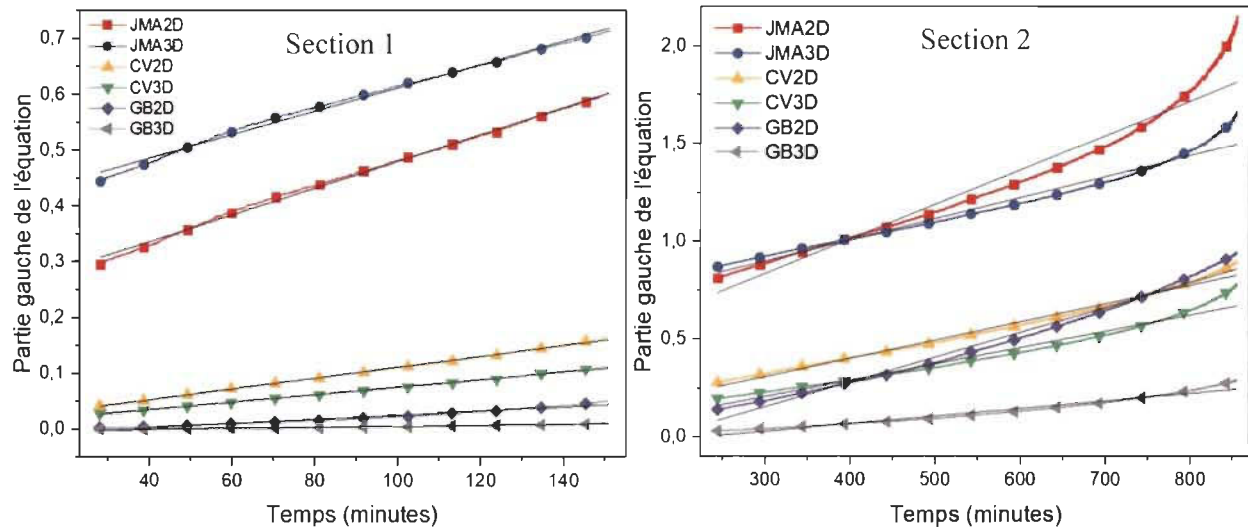


Figure 5.26 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 8 tr/min dans les deux différentes sections en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3, les lignes droites sont les ajustements linéaires aux données dans chaque section

Tableau 5.14 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.26.

Equation	$y = a + b * x$					
Modèle	JMA2D	JMA3D	CV2D	CV3D	GB2D	GB3D
Coef. d'ajustement $R^2$ :Section 1	0.99727	0.99377	0.99701	<u>0.99855</u>	0.96621	0.96411
Coef. d'ajustement $R^2$ :Section 2	0.95697	0.97202	<u>0.98907</u>	0.96944	0.98364	0.96077

Les résultats montrent que le modèle suivi pour l'échantillon laminé à 8 tr/min du début de la réaction jusqu'à 1% est le CV3D. Concernant la deuxième section de 1.7% jusqu'à la fin de la réaction, la dimensionnalité du modèle change et est désormais le CV3D. Les constantes cinétiques ont été calculées et sont mentionnées dans le tableau 5.15.

Tableau 5.15 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon laminé à 8 tr/min

8 tr/min	Section 1	Section 2
Modèle cinétique	CV3D	CV2D
Constante cinétique k	$6.74306 \cdot 10^{-4}$	$9.31682 \cdot 10^{-4}$

❖ Identification du modèle de la cinétique d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 16 tr/min

L'échantillon laminé à 16 tr/min a présenté la cinétique d'absorption de l'hydrogène la plus lente pour les différentes vitesses de laminage étudiées avec une moyenne d'absorption de 27 heures environ. La courbe d'absorption de cet échantillon a été également étudiée afin de déduire le modèle de cinétique d'absorption correspondant (Figure 5.27).

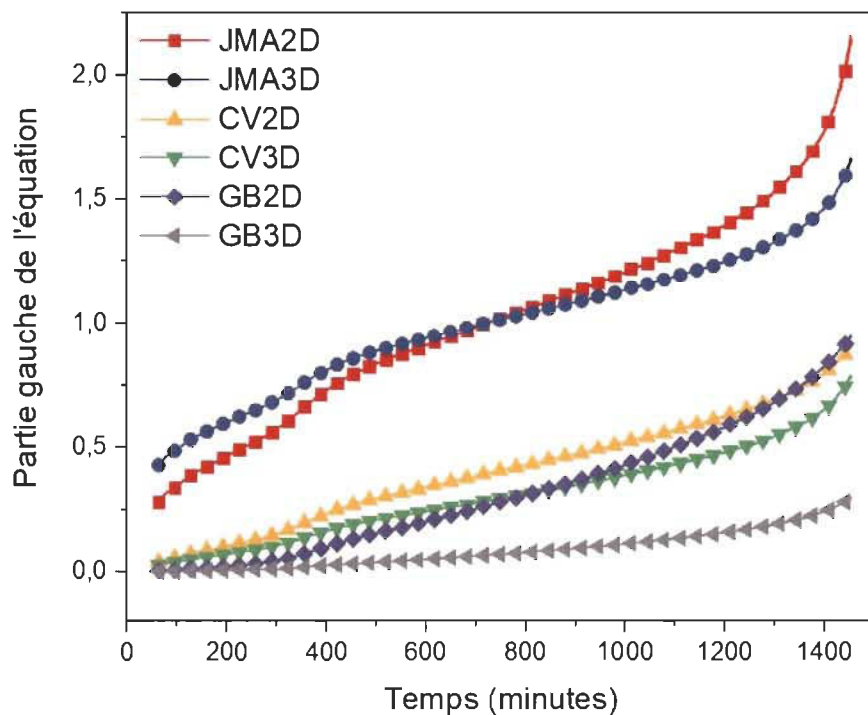


Figure 5.27 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 16 tr/min en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3



Les courbes obtenues montrent la présence de deux sections distinctes : une première section de début de la réaction d'hydrogénation jusqu'à 1% massique (300 minutes) et une deuxième section de 1.7 % massique (430 minutes) jusqu'à l'hydrogénation complète. Les régressions linéaires ont été tracées pour les deux sections et les résultats sont présentés sur la figure 5.28. Les valeurs des ajustements linéaires sont données dans le tableau 5.16.

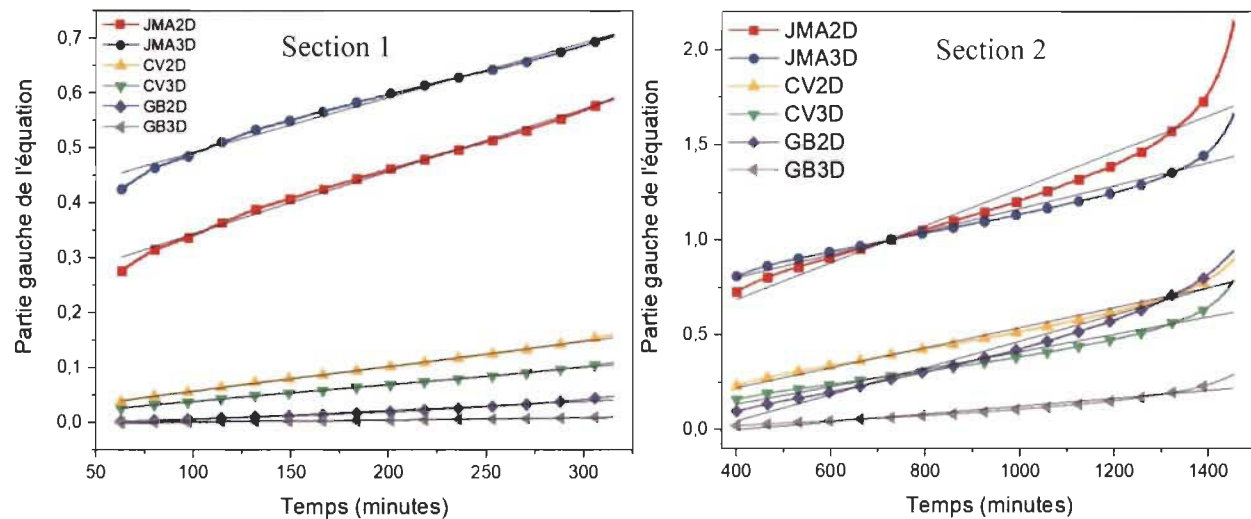


Figure 5.28 Courbes des étapes limitantes de la vitesse pour la réaction d'absorption de l'hydrogène de l'échantillon laminé à 16 tr/min dans les deux différentes sections en utilisant la partie gauche des équations données dans le tableau 5.3, les lignes droites sont les ajustements linéaires aux données dans chaque section

Tableau 5.16 Valeurs des coefficients d'ajustement pour les régressions linéaires des courbes de la figure 5.28

Equation	$y = a + b * x$					
Modèle	JMA2D	JMA3D	CV2D	CV3D	GB2D	GB3D
Coef. d'ajustement $R^2$ :Section 1	0.99453	0.98969	0.99679	<u>0.99748</u>	0.96804	0.96602
Coef. d'ajustement $R^2$ :Section 2	0.93784	0.95749	<u>0.97696</u>	0.95031	0.96504	0.93248

D'après les résultats du tableau 5.16, nous concluons que le modèle suivi pour l'échantillon laminé à 16 tr/min du début de la réaction d'absorption jusqu'à 1% est le CV3D. En ce qui concerne la



deuxième section de 1.7 % jusqu'à la fin de la réaction, la dimensionnalité du modèle a changé et le modèle suivi est désormais le CV2D. Les constantes cinétiques ont été calculées et sont mentionnées dans le tableau 5.17.

Tableau 5.17 Récapitulatif des paramètres cinétiques de la courbe d'hydrogénation de l'échantillon laminé à 16 tr/min

16 tr/min	Section 1	Section 2
Modèle cinétique	CV3D	CV2D
Constante cinétique k	$3.13328 \cdot 10^{-4}$	$5.27167 \cdot 10^{-4}$

Dans cette section, nous avons montré que le mécanisme d'hydrogénation du titane commercial Ti50A laminé suit le modèle du volume contractant quel que soit la vitesse de laminage utilisée. La différence de la vitesse d'absorption de l'hydrogène observée entre les échantillons laminés à différentes vitesses de déformation se traduit par la différence de la constante cinétique de la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène. Les constantes cinétiques ont été présentées en fonction de la vitesse de laminage et les résultats sont présentées sur la figure 5.29.

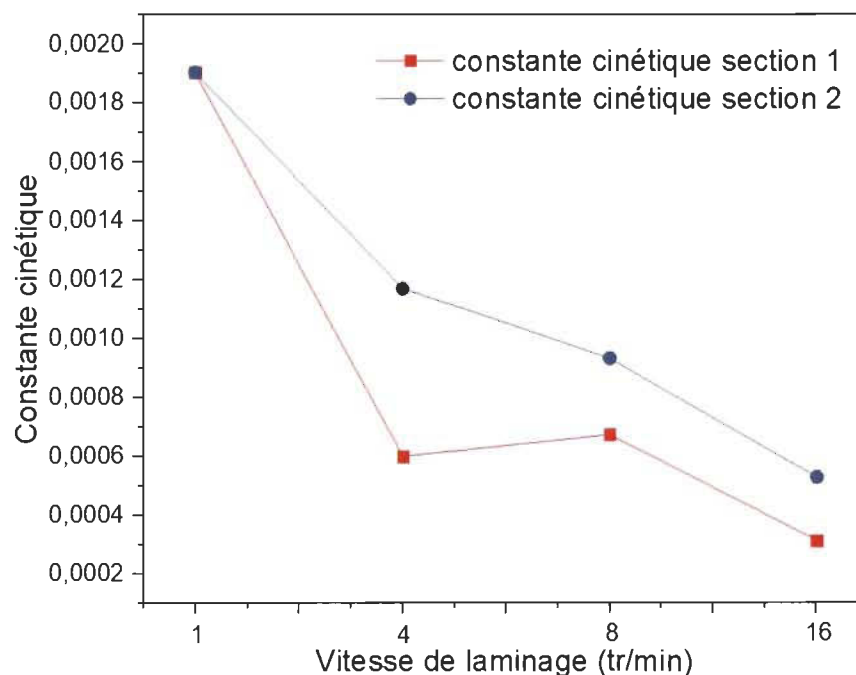


Figure 5.29 Evolution de la constante cinétique en fonction de la vitesse de laminage

D'après la figure 5.29, nous constatons que la constante cinétique diminue avec l'augmentation de la vitesse de laminage, ce qui correspond à une diminution de la cinétique d'absorption de l'hydrogène avec l'augmentation de la vitesse de laminage tel qu'il a été montré dans la figure 5.1. En plus, nous notons que l'absorption de l'hydrogène pour les échantillons laminés à 4 tr/min, 8 tr/min et 16 tr/min est plus rapide dans la section 2 (constantes cinétiques de la section 2) de la courbe que dans la section 1 (constantes cinétique de la section 1), c'est-à-dire, la vitesse d'absorption de 1.7 % jusqu'à l'hydrogénation complète de 4 % est plus rapide que la vitesse d'absorption du début de la réaction jusqu'à 1 % massique (section 1) pour ces trois échantillons. Ceci est le même constat qui a été observé pour les échantillons laminés à différents taux de réduction. Quant à l'échantillon laminé à 1 tr/min, il atteint l'absorption complète avec la cinétique d'absorption la plus rapide de 8 heures pour les échantillons laminés à différentes vitesses. La rapidité relative de la cinétique d'absorption de cet échantillon est visible à travers l'augmentation de la constante cinétique de la vitesse de la réaction ( $k_{1\text{tr/min}} = 0.0019$ ) et le maintien de cette valeur durant tout le processus d'absorption de l'hydrogène ce qui explique la forme continue de la courbe d'absorption de l'échantillon laminé à 1 tr/min.

#### 5.4 Conclusion partielle

Dans ce chapitre, la transformation de la phase titane-alpha vers l'hydruure de titane a été analysée, le mécanisme d'absorption de l'hydrogène par le titane commercial Ti50A a été étudié et l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption a été déterminée. Les principaux résultats obtenus sont énumérés ci-dessous :

- A la température d'hydrogénation de 550°C, la transformation de phase titane-alpha vers l'hydruure de titane se produit après une transformation de phase du titane-alpha vers le titane-béta. La microstructure de l'hydruure de titane retrouvée à la température ambiante de 25°C est principalement affectée par la transformation de phase Ti-alpha vers Ti-béta.
- Les différents échantillons de titane laminés dans différentes conditions se sont avérés avoir le même mécanisme d'absorption de l'hydrogène régi par le modèle du volume contractant CV. L'absorption de l'hydrogène par le Ti50A commence donc par la nucléation de la phase hydruure à partir de la surface de la particule et la croissance de cette nouvelle phase se poursuit de la surface vers le volume. L'étape limitante de la vitesse de la réaction

d'absorption est la croissance de la phase hydrure qui est caractérisée par une vitesse constante de l'interface métal/hydrure.

- Le taux de réduction et la vitesse de laminage à froid n'affecte pas le modèle cinétique suivi par les échantillons hydrogénés qui semble être une caractéristique intrinsèque du matériau du titane. L'amélioration de la cinétique d'absorption de l'hydrogène se traduit par l'augmentation de la constante cinétique de la vitesse d'absorption de l'hydrogène.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette recherche porte sur l'étude de l'effet de la déformation mécanique induite par le processus du laminage à froid, sous différentes conditions, sur les propriétés de la première absorption de l'hydrogène d'un titane commercial pur Ti50A et particulièrement sur la cinétique de la réaction d'hydrogénation. Les principaux résultats de la présente étude sont résumés ci-dessous :

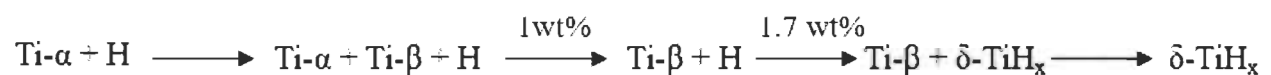
(1) L'étude de l'effet de la variation du taux de réduction lors du laminage à froid sur les propriétés d'absorption de l'hydrogène de Ti50A a été effectué. Dans un premier temps, nous avons constaté une apparition de la phase oxyde de titane  $\text{TiO}$  caractérisée par une structure cristalline cubique à face centrée en surface des échantillons de titane après laminage. Cette phase d'oxyde de titane est caractérisée par une structure cristalline déformée justifiée par la déformation mécanique subie par les échantillons Ti50A suite au processus du laminage à froid. En outre, les caractérisations microstructurales des échantillons laminés à différents taux de réduction ont montré un affinement important de la microstructure par rapport à l'échantillon du titane brut. Plus le taux de réduction appliqué lors du laminage est élevé, plus cet affinement microstructural est important. La taille moyenne des grains de titane a diminué de 11  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon brut pour atteindre 3  $\mu\text{m}$  environ pour l'échantillon laminé jusqu'à 85% de réduction à la vitesse de 8 tr/min. Il a été également confirmé que pour les échantillons laminés à faible taux de réduction, la déformation mécanique induite dans le titane commercial pur est assurée par maclage. Cependant, le pourcentage des macles mécaniques présentes diminue avec l'augmentation du niveau de la déformation. A des taux de réduction élevés, la déformation n'est plus accommodée par maclage mais cette déformation sera dominée par le glissement des dislocations. Les échantillons laminés dans les différentes conditions ont été ensuite portés à la pression de 10 bars et à la température d'hydrogénation de 550°C qui a été maintenue durant toute la réaction d'absorption de l'hydrogène. La capacité d'absorption maximale de l'hydrogène pour le titane pur, à savoir 4 % massique, a été atteinte pour tous les échantillons laminés sans exception et sans apparition d'aucun temps d'incubation. Cependant, ces échantillons ont montré des cinétiques d'hydrogénation différentes en fonction du taux de réduction appliqué. En effet, il a été démontré que plus le taux de réduction est élevé, plus la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène est rapide. Une absorption complète de l'hydrogène par le titane commercial Ti50A a été atteinte au bout de quatre heures environ pour l'échantillon de titane laminé à 85% à la vitesse de laminage de 8 tr/min. C'est la

cinétique d'absorption de l'hydrogène la plus rapide qui a été trouvée dans cette étude. Ceci est principalement dû à la formation de nouveaux joints de grains et l'augmentation de la fraction de ces joints avec le taux de réduction. En effet, ils représentent des courts-circuits pour l'hydrogène et permettent sa diffusion rapide dans le matériau. Les caractérisations structurales et microstructurales effectuées ont montré la formation de la phase hydrure de titane  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> à la fin de l'hydrogénation pour tous les échantillons. C'est une phase hydrure de structure cristalline tétragonale et de groupe d'espace I4/mmm (PCD 1612139). Les échantillons de titane hydrogénés ont été caractérisés par une fissuration de surface qui est principalement dû à l'expansion de la maille suite à la transformation de phase de titane vers l'hydrure de titane. En plus, la microstructure des échantillons après hydrogénation a été marquée par un changement drastique caractérisée par une nature globulaire des grains. Un agrandissement important de la taille des grains de l'hydrure de titane après hydrogénation a été également constaté par rapport à la taille des grains de la phase titane avant hydrogénation et après laminage à froid. A titre d'exemple, l'échantillon laminé jusqu'à 30% de réduction et à la vitesse de 8 tr/min a été caractérisée par une taille moyenne de grains d'hydrure de titane de l'ordre de 113  $\mu$ m contre 7  $\mu$ m pour les grains de titane du même échantillon avant hydrogénation. Cet accroissement de la taille des grains est probablement dû à un effet combiné des différentes transformations de phases subies par l'échantillon au cours de l'absorption de l'hydrogène et de la température d'hydrogénation de 550°C.

(2) L'effet de la variation de la vitesse de laminage sur le comportement en hydrogénation du titane commercial Ti50A a été également étudié. La phase oxyde de titane TiO a été également retrouvée en surface des échantillons de titane laminés à différentes vitesses de laminage. En outre, La quantité de l'oxyde présent augmente avec la vitesse de laminage appliquée. La texture des échantillons laminés a été analysée et semble être insensible à la variation de la vitesse de laminage. En effet, tous les échantillons ont présenté une texture du laminage typique du Ti- $\alpha$  caractérisée par deux composantes inclinées à  $\pm 35^\circ$  de la direction normale à la direction transverse. Les indices de textures des échantillons laminés à différentes vitesses de déformation sont plus au moins du même ordre de grandeur (indice de texture  $\cong 3$ ). En plus, les échantillons laminés ont présenté une microstructure semblable avec une taille de grains comparable et pratiquement indépendante de la vitesse de laminage utilisée. Cependant, les microstructures obtenues ont été caractérisées par une fraction très importante des joints de faible désorientations. En plus, le pourcentage des joints de

faibles désorientations augmente avec la vitesse de laminage, indiquant une déformation mécanique plus sévère pour l'échantillon laminé à la vitesse de déformation la plus élevée. En effet, un pourcentage de joints de faibles désorientations de l'ordre de 70% a été enregistré pour l'échantillon laminé à 16 tr/min. L'absorption complète de 4 % massique d'hydrogène a été atteinte pour tous les échantillons laminés à différentes vitesses sans aucun temps d'incubation. Cependant, la vitesse de laminage affecte considérablement la cinétique de l'absorption de l'hydrogène. Plus la vitesse de laminage appliquée est faible, plus la cinétique d'absorption de l'hydrogène est rapide. Ceci est probablement lié à la fraction des joints de faibles et de fortes désorientations qui apparaissent dans le matériau suite à la déformation. Il s'avère que les joints de fortes désorientations présents dans le titane Ti50A représentent des courts-circuits qui permettent la diffusion rapide de l'hydrogène. En outre, les joints de faibles désorientations représentent des zones de piégeage de l'hydrogène et bloquent ainsi sa diffusion ce qui retarde et ralentit l'absorption complète de l'hydrogène. La caractérisation des échantillons laminés à différentes vitesses après hydrogénation a confirmé la formation de la phase hydrure de titane  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> (PCD 1612139).

(3) La transformation de la phase titane-alpha vers l'hydrure de titane  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> a été analysée. Il a été montré qu'à la température de l'hydrogénation de 550°C, la transformation titane → hydrure de titane se produit après une transformation de phase du titane-alpha vers le titane-bêta pour ensuite former la phase hydrure de titane  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> (PCD 313501), qui se transforme en phase hydrure de titane  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub> à température ambiante. La séquence des différentes transformations de phases subies par le titane commercial Ti50A au cours de son hydrogénation jusqu'à l'absorption complète de 4% massique d'hydrogène, à la température de 550°C, peut être résumée dans le schéma suivant :



Les différentes transformations de phases subies par les échantillons laminés sont mises en évidence dans les courbes d'absorption de l'hydrogène de ces échantillons qui ont été caractérisées par la présence de deux discontinuités qui marquent la présence de 3 régions distinctes caractérisées par des vitesses de réaction différentes. La première région de la courbe d'hydrogénation c'est à dire du début de l'absorption jusqu'à 1 wt% correspond à l'insertion de l'hydrogène en solution solide dans la phase titane-alpha et la disparition de cette dernière après la transformation complète

en titane-béta. La deuxième région de 1 wt% jusqu'à 1.7 wt% correspond à la continuité de l'insertion des atomes de l'hydrogène en solution solide dans la phase titane-béta. La troisième région de la courbe, c'est-à-dire de 1.7 wt% jusqu'à la fin de l'absorption, correspond à la nucléation de la phase hydrure de titane et la transformation complète du titane-béta en hydrure de titane. La microstructure de la phase hydrure de titane retrouvée à température ambiante pour tous les échantillons analysés a été donc affectée par la séquence des différentes transformations de phases subies par l'échantillon à la température d'hydrogénation de 550°C et la diminution progressive de celle-ci jusqu'à 25°C. Le mécanisme d'absorption de l'hydrogène a été également étudié à travers la détermination de l'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène. Il s'est avéré que les différents échantillons laminés dans les différentes conditions ont le même mécanisme d'absorption de l'hydrogène régi par le modèle du volume contractant CV. Ce modèle indique que l'absorption de l'hydrogène par le titane commercial Ti50A commence par la nucléation de la phase hydrure de titane  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> à partir de la surface de la particule et que la croissance de cette nouvelle phase hydrure se poursuit de la surface vers le volume. L'étape limitante de la vitesse de la réaction d'absorption de l'hydrogène pour ce modèle est la croissance de la phase hydrure de titane qui se caractérise par une vitesse constante de l'interface métal/hydrure. Il a été également démontré que le taux de réduction et la vitesse de laminage à froid n'affecte pas le modèle cinétique suivi par les échantillons hydrogénés qui semble être une caractéristique intrinsèque du matériau du titane. Cependant, l'amélioration de la cinétique d'absorption de l'hydrogène se traduit par l'augmentation de la constante cinétique de la vitesse d'absorption de l'hydrogène. Nous avons également montré que la vitesse de la nucléation de la phase hydrure de titane et la transformation complète du titane-béta en hydrure de titane (de 1.7% jusqu'à 4%) est plus rapide que la transformation complète de la phase titane-alpha en titane-béta (du début de la réaction jusqu'à 1%). A un certain niveau élevé de déformation (échantillon laminé à 8 tr/min jusqu'au 85% de réduction et échantillon laminé à 1 tr/min jusqu'à 77% de réduction pour cette étude), les constantes cinétiques de ces deux régions augmentent rapidement et ne peuvent plus être distinguées ce qui confère aux courbes d'absorption de l'hydrogène une forme plutôt continue.

Bien que cette étude ait pu mettre en évidence certaines propriétés et caractéristiques de l'absorption de l'hydrogène par le titane commercial pur Ti50A, elle est loin d'être complète et a soulevé quelques questions auxquelles il faudra répondre dans les travaux futurs. Il a été par



exemple démontré que l'accroissement de la taille des grains de l'hydruure de titane est dû à un effet combiné de la transformation de phase produite et de la température d'hydrogénation élevée, il serait important de dissocier ces deux paramètres afin d'élucider la contribution de chaque facteur. Ceci peut être réalisé en étudiant l'effet de la variation de la température sur les échantillons de titane après laminage et avant hydrogénation. En outre, la couche d'oxyde qui a été détectée en surface de tous les échantillons laminés avec différentes proportions en fonction du taux de réduction et de la vitesse de laminage pourrait également être étudiée. Ceci permettrait de comprendre la contribution de l'oxyde de titane présent sur les mécanismes de l'hydrogénation dans les différents cas étudiés et son éventuel impact sur la cinétique d'absorption de l'hydrogène. L'analyse des échantillons hydrogénés par microscopie électronique à transmission pourrait également être envisagée. Ceci permettrait d'une part la vérification de la structure cristalline de(s) phase(s) hydruure(s) de titane présente(s) dans le matériau après hydrogénation et d'autre part de caractériser localement les orientations des différents grains.

## LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Goltsov, V. A. and Veziroglu, T. N., (2001). From Hydrogen Economy to Hydrogen Civilisation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (9), pp.909-915.
- [2] Conte, M., Iacobazzi, A., Ronchetti, M., and Vellone, R., (2001). Hydrogen Economy for a Sustainable Development: State-of-the-art and Technological Perspectives. *Journal of Power Sources*, 100, pp. 171-187.
- [3] Cherry, R. S., (2004). A Hydrogen Utopia? *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2), pp. 125-129.
- [4] Gosselink, J. W., (2002). Pathways to a more Sustainable Production of Energy: Sustainable Hydrogen— A Research Objective for Shell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (11-12), pp. 1125-1129.
- [5] Uhrig, R. E., (2004). Engineering Challenges of the Hydrogen Economy. *Iowa*, pp.10-19.
- [6] Ogden, J.M., (1999). Prospects for building a hydrogen energy infrastructure, *Annual Review Energy Environment*. 24, pp.227-279.
- [7] Momirlan, M. and T.N. Veziroglu, The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005. 30(7): p. 795-802.
- [8] Momirlan, M., and Veziroglu, T. N., (2005). The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Sustainable Energy System for a Cleaner Planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (7), pp.795-802.
- [9] Stiegel, G. J., Ramezan, M., (2006). Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. *International Journal of Coal Geology*, 65, pp.173-190.
- [10] S. Studer, S. Stucki, and J. D. Speight. Hydrogen as a fuel. In A. Zuttel, A. Borgschulte, and L. Schlapbach, editors, *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.

- [11] Rosen, M. A., and Scott, D. S., (1998). Comparative Efficiency Assessments for a Range of Hydrogen Production Processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (8), pp.653-659.
- [12] Wang, H., et al., Tuning kinetics and thermodynamics of hydrogen storage in light metal element based systems—a review of recent progress. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. 658: p. 280-300.
- [13] B. Johnston, M. C. Mayo, and A. Khare, "Hydrogen: the energy source for the 21<sup>st</sup> century," *Technovation*, vol. 25, no. 6, pp. 569-585,2005.
- [14] N. A. Kelly, T. L. Gibson, M. Cai, J. A. Spearot, and D. B. Ouwerkerk, "Development of a renewable hydrogen economy: optimization of existing technologies," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 892-899,2010.
- [15] A. Züttel, A. Rernhof, A. Borgschulte, and O. Friedrichs, "Hydrogen: the future energy carrier," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 368, no. 1923, pp. 3329-3342,2010.
- [16] L. Schlapbach and A. Züttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 353-358, 2001.
- [17] A. Zuttel. Hydrogen storage materials. *Naturwissenschaften*, 91:157{172, 2004.
- [18] K. L. Lim, H. Kazemian, Z. Yaakob, and W. W. Daud, "Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review," *Chemical engineering & technology*, vol. 33, no. 2, pp. 213-226, 2010.
- [19] [http://greenecon.net/solar-and-hydrogen-energy/economics/energy\\_economics.html](http://greenecon.net/solar-and-hydrogen-energy/economics/energy_economics.html).
- [20] T. Hua et al., "Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 4, pp. 3037-3049, 2011
- [21] Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., Rosen, M. A., (2005). On Hydrogen and Hydrogen Energy Strategies I: Current Status and Needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, pp.255-271.

- [22] Alefeld G, Völkl J, editors. Hydrogen in Metals I. 1st ed. Germany: Springer Verlag; 1978. 428 p. doi:10.1007/3- 540- 08705- 2
- [23] S. Lanyin, L. Fangjie, B. Deyou, an advanced TiFe series hydrogen storage material with high hydrogen capacity and easily activated properties, International journal of hydrogen energy, 15 (1990) 259-262
- [24] P. Lv, J. Huot, Hydrogen storage properties of Ti 0.95 FeZr 0.05, TiFe 0.95 Zr 0.05 and TiFeZr 0.05 alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016) 22128-22133
- [25] Barreto, L., Makihira, A., and Riahi, K., (2003). The Hydrogen Economy in the 21<sup>st</sup> Century: A Sustainable Development Scenario. International Journal of Hydrogen Energy, 28 (3), pp.267-284.
- [26] Zhou, L., (2005). Progress and Problems in Hydrogen Storage Problems. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 9, pp.395-408.
- [27] Schlapbach, L. A. Zuttel., A. (2001). Hydrogen Storage - Materials for Mobile Applications. Nature, 414, pp.23-30.
- [28] ZutteL, A., (2003). Materials for Hydrogen Storage. Materials Today, pp.24-33.
- [29] P. Krawczak : Réservoirs haute pression en composites, in Techniques de l'ingénieur, AM 5 530, May 2002;
- [31] US-Department of Energy, (2002). National Hydrogen Energy Roadmap.
- [32] ZutteL, A., Nutzenadel, C., Sudan, P., Maunon, P., Emmenegger, C., Rentsch, S., Schlapbach, L., Weidenkaff, A., and Kiyobayashi, T., (2001). Hydrogen Sorption by Carbon Nanotubes and other Carbon Nanostructures. Journal of Alloys and Compounds, 330-332, pp.676-682.
- [33] Tzimas, E., Filiou, C., Peteves, S. D., and Veyret, J.-B., (2003). Hydrogen Storage: State-of-the-Art and Future Perspective. European Commission Directorate General Joint Research Centre, Petten, pp. 57.
- [34] US-Department of Energy, (2002). A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy - To 2030 and beyond.

- [35] DeLuchi, M. A., (1989). Hydrogen vehicles: An Evaluation of Fuel Storage, Performance, Safety, Environmental Impacts, and Cost. *International Journal of Hydrogen Energy*, 14 (2), pp.81-130.
- [36] S.M. Aceves, G.D. Berry, G.D. Rambach : Insulated pressure vessels for hydrogen storage on vehicles, in *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23, n°7, pp. 583-591, 1998;
- [37] L. Zhou, "Progress and problems in hydrogen storage methods," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 9, no. 4, pp. 395-408,2005.
- [38] M. Schlichtenmayer and M. Hirscher, "Nanosponges for hydrogen storage," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 20, pp. 10134-10143,2012.
- [39] A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, T. Kiyobayashi, C. Emmenegger, and L. Schlapbach, "Hydrogen storage in carbon nanostructures," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 2, pp. 203-212,2002.
- [40] Sandrock, G. *Journal of Alloys and Compounds* 1999, 293-295, 877.
- [41] Bogdanovic, B.; Felderhoff, M.; Streukens, G. *Journal of the Serbian Chemical Society* 2009, 74, 183
- [42] Bibienne, T., et al., Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr7Ni10. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. 620: p. 101-108.
- [43] N. Kuriyama, J. Chen et al. : Hydrogen storage property of Li-Al compounds, in *Proceedings of the 14<sup>th</sup> world hydrogen energy conference*, Montreal 2002;
- [44] A. Züttel, P. Wenger et al. : Hydrogen desorption from lithiumtetrahydroboride, in *Proceedings of the 14th world hydrogen energy conference*, Montreal 2002;
- [45] B. Bogdanovic and M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, in *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 253, pp. 1-9, 1997;
- [46] G. Thomas : Complex hydrides for hydrogen storage, in *Hydrogen Storage Workshop*, Argonne, 2002;

- [47] K. Gross and E. Majzoub : New reversible complex hydrides for practical hydrogen storage, in Proceedings of the 14th world hydrogen energy conference, Montreal, 2002;
- [48] S. Kumar, G. Tiwari, S. Sonak, U. Jain, N. Krishnamurthy, High performance Fe-Ti-3.1 mass% V alloy for on board hydrogen storage solution, *Energy*, 75 (2014) 520-524
- [49] M. Abe, T. Kuji, Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing, *Journal of alloys and compounds*, 446-447 (2007) 200-203
- [50] K.C. Chou, Q. Li, Q. Lin, L.J. Jiang, K.D. Xu, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 301–309.
- [51] Li Q, Xu K, Chou K, Lu X, Lin Q. Kinetics of hydrogen absorption and desorption of a mechanically milled  $\text{MgH}_2$  þ 5 at% V nanocomposite. *J Univ Sci Tech Beijing Mineral Metall Mater (Eng Ed)* 2006; 13:359e62.
- [52] M. Martin, C. Gommel, C. Borkhart, E. Fromm, *J. Alloys Compd.* 238 (1996) 193–201.
- [53] Guo Q, Hou H, Ren X. Hydrogen absorption kinetics of porous Ti6Al4V alloys. *J Alloys Compds* 2009;1e2(486):754e8.
- [54] Grabke HJ, Horz G. Kinetics and mechanisms of gas metal interactions. *Ann Rev Mater Sci* 1977; 7:155e78.
- [55] J. Lennard-Jones, "JE Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* 28, 333 (1932)," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 28, p. 333, 1932.
- [56] N. Hanada, T. Ichikawa, S.I. Orino, H. Fujii, Correlation between hydrogen storage properties an structural characteristic in mechanically milled magnesium hydride  $\text{MgH}_2$ , *Journal of alloys and compounds*, 366 (2004) 269-273.
- [57] T. Sakai, M. Matsuoka and C. Iwakura, in K.A. Gschneider Jr. and L. Eyring, Ed., *Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths*, Vol.21, 99. 133-178. Elsevier Science B.V. 1995;
- [58] T. B. Flanagan and J. D. Clewley, "Hysteresis in metal hydrides," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 83, no. 1, pp. 127-141, 1982/01/011982.
- [59] J. Lang, M. Eagles, M.S. Cornadi, J. Huot, Hydrogenation rate limiting step, diffusion and thermal conductivity in cold rolled magnesium hydride, *Journal of alloys and compounds*, 583 (2014) 116-120

- [60] Y. Pang, Q. Li, A review on kinetic models and corresponding analysis methods for hydrogen materials, *International Journal of hydrogen Energy*, 41 (2016) 18072-18087.
- [61] M. Dornheim, "Thermodynamics of metal hydrides: tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials," in *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases: InTech*, 2011.
- [62] V. Zadorozhnyy, S. Klyamkin, M. Zadorozhnyy, O. Bermesheva, S. Kaloshkin, Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: Synthesis by mechanical alloying and compacting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 17131-17136
- [63] Mischmetal, a natural mixture of rare earth metals such as Ce, La, Nd, Pr or Sm
- [64] L. Schlapbach and A. Züttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications," in *Materials for Sustainable Energy: Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK*, 2012, pp. 265-270.
- [65] Van Vucht, J.H.N.; Kuijpers, F.A.; Bruning, H.C.A.M. *Philips Research Reports* 1970, 25, 133.
- [66] Willems, J.J.G.; Buschow, K.H.J. *Journal of the Less-Common Metals* 1987, 129, 13.
- [67] G. Sandrock : A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view in *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 293-295, pp. 877-888, 1999;
- [68] <http://hydpark.ca.sandia.gov>, Metal hydride Internet database, made by DOE, International Energy Agency (IEA), and Sandia National Laboratories;
- [69] K. Jang, D. Kim and J. Lee : A Review on the Development of AB<sub>2</sub>-Type Zr Based Laves Phase Hydrogen Storage Alloys for NiMH Rechargeable Batteries in the Korea Advanced Institute of Science and Technology, in *Journal of alloys and Compounds*, Vol. 293-295, pp. 583-592, 1999;
- [72] D. Danford, "Hydrogen trapping and the interaction of hydrogen with metals," 1987.
- [73] Yu XB, Yang ZX, Liu HK, Grant DM, Walker GS. The effect of a Ti- V based BCC alloy as a catalyst on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010; 35: 6338–6344. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.089
- [74] J. C. Lippold, *Welding metallurgy and weldability*. John Wiley & Sons, 2014.



- [76] Towata, S.-i., et al., Effect of partial niobium and iron substitution on short-term cycle durability of hydrogen storage Ti–Cr–V alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(7): p. 3024-3029.
- [77] Mazzolai, G., et al., Hydrogen-storage capacities and H diffusion in bcc TiVCr alloys. Vol. 466. 2008. 133-139.
- [78] Tamura, T., et al., Effects of protide structures on hysteresis in Ti-Cr-V protium absorption alloys. *Materials Transactions*, 2002. 43(11): p. 2753-2756.
- [79] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353–358.
- [80] Barcelo S, Rogers M, Grigoropoulos CP, Mao SS. Hydrogen storage property of sandwiched magnesium hydride nanoparticle thin film. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7232e5.
- [81] Malka IE, Czujko T, Bystrzycki J. Catalytic effect of halide additives ball milled with magnesium hydride. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:1706e12.
- [82] Prokudina VK, Kovalev DY, Ratnikov VI, Sytshev AE, Busurin SM, Borovinskaya IP, et al. SHS hydrogenation of titanium: some structural and kinetic features. *Int J Self- Propag High-Temp Synth* 2013;22:114e8.
- [83] Jain IP, Jain P, Jain A. Novel hydrogen storage materials: a review of lightweight complex hydrides. *J Alloys Compd* 2010;503:303e39.
- [84] Srinivasan SS, Sharma PC. Enhancement of hydrogen storage behavior of complex hydrides via bimetallic nanocatalysts doping. *Catalysts* 2012;2:434e46.
- [85] Emami H, Edalati K, Matsuda J, Akiba E, Horita Z. Hydrogenstorage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Mater* 2015;88:190–5.].
- [87] Zaluska A, Zaluski L, Ström–Olsen JO. “Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage.” *J. Alloys Compd.* 288 (1999) 217-25.
- [88] Dornheim M, Doppiu S, Barkhordarian G, Boesenberg U, Klassen T, Gutfleisch O, Bormann R. “Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites.” *Scr. Mater.* 56 (2007) 841-6.

- [89] Bogdanović B, Bohmhammel K, Christ B, Reiser A, Schlichte K, Vehlen R, Wolf U. “Thermodynamic investigation of the magnesium–hydrogen system.” *J. Alloys Compd.* 282 (1999) 84-92.
- [90] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrog. Energy* 32 (2007) 1121–1140.
- [91] V.A.R. Henriques, P.P.d. Campos, C.A.A. Cairo, J.C. Bressiani, Production of titanium alloys for advanced aerospace systems by powder metallurgy, *Mater. Res.*, 8 (2005) 443-446].
- [96] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties*, Springer-Verlag, Berlin, 1993, p. 31.
- [97] López- Suárez A, Rickards J, Trejo- Luna R. Analysis of hydrogen absorption by Ti and Ti-6Al- 4V using the ERDA technique. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2003; 28: 1107–1113. doi: 10.1016/S0360- 3199(02)00202- 1].
- [98] Jankowska E, Makowiecka M, Jurczyk M. Electrochemical performance of sealed NiMH batteries using nanocrystalline TiNi-type hydride electrodes. *Renew Energy* 2008;33:211e5.
- [99] Blackburn JL, et al. Measurement of the reversible hydrogen storage capacity of milligram Ti- 6Al- 4V alloy samples with temperature programmed desorption and volumetric techniques. *J. Alloys Compd.* 2008; 454: 483–90. doi:10.1016/j.jallcom.2007.01.006
- [100] Wang CS, Lei YQ, Wang QD. Effects of Nb and Pd on the electrochemical properties of a Ti-Ni hydrogen-storage electrode. *J Power Sources* 1998;70:222e7.
- [101] Huot J, Liang G, Boily S, Van Neste A, Schulz R. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride. *J Alloys Compd* 1999;293–295:495–500. doi:10.1016/S0925-8388(99)00474-0.
- [102] Perejón A, Sánchez-Jiménez PE, Criado JM, Pérez-Maqueda LA. Magnesium hydride for energy storage applications: The kinetics of dehydrogenation under different working conditions. *J Alloys Compd* 2016; 681:571–9. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.191.
- [103] Varin RA, Czujko T, Chiu C, Wronski Z. Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium dihydride (MgH<sub>2</sub>) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM). *J Alloys Compd* 2006; 424:356–64. doi:10.1016/j.jallcom.2005.12.087.

- [104] Lu J, Choi YJ, Fang ZZ, Sohn HY, Rönnebro E. Hydrogen Storage Properties of Nanosized  $\text{MgH}_2$ - $0.1\text{TiH}_2$  Prepared by Ultrahigh-Energy-High-Pressure Milling. *J Am Chem Soc* 2009; 131:15843–52. doi:10.1021/ja906340u.
- [105] Cuevas F, Korablov D, Latroche M. Synthesis, structural and hydrogenation properties of Mg-rich  $\text{MgH}_2$ - $\text{TiH}_2$  nanocomposites prepared by reactive ball milling under hydrogen gas. *Phys Chem Chem Phys* 2011;14:1200–11. doi:10.1039/C1CP23030A.
- [106] de Castro JFR, Santos SF, Costa ALM, Yavari AR, Botta F WJ, Ishikawa TT. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg–5 at.%Nb nano-composite processed by reactive milling. *J Alloys Compd* 2004; 376:251–6. doi:10.1016/j.jallcom.2004.01.021.
- [107] Hanada N, Ichikawa T, Fujii H. Catalytic effect of Ni nano-particle and Nb oxide on H desorption properties in  $\text{MgH}_2$  prepared by ball milling. *J Alloys Compd* 2005;404–406:716–9. doi:10.1016/j.jallcom.2004.12.166.
- [108] Zhang J, Cuevas F, Zaïdi W, Bonnet J-P, Aymard L, Bobet J-L, et al. Highlighting of a single reaction path during reactive ball milling of Mg and TM by quantitative  $\text{H}_2$  gas sorption analysis to form ternary complex hydrides (TM = Fe, Co, Ni). *J Phys Chem C* 2011; 115:4971–9. doi:10.1021/jp2005293.
- [109] Wronski Z, Varin RA, Chiu C, Czujko T, Calka A. Mechanochemical synthesis of nanostructured chemical hydrides in hydrogen alloying mills. *J Alloys Compd* 2007;434–435:743–6. doi:10.1016/j.jallcom.2006.08.301.
- [110] Liang G, Huot J, Boily S, Van Neste A, Schulz R. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled  $\text{MgH}_2$ -Tm (Tm=Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems. *J Alloys Compd* 1999;292:247–52. doi:10.1016/S0925-8388(99)00442-9.
- [111] H. Emami, K. Edalati, J. Matsuda, E. Akiba, et Z. Horita, « Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling », *Acta Materialia*, vol. 88, p. 190-195, avr. 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2014.12.052.
- [112] P. Lv, M. N. Guzik, S. Sartori, et J. Huot, « Effect of ball milling and cryomilling on the microstructure and first hydrogenation properties of TiFe+4 wt.% Zr alloy », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, n° 2, p. 1828-1834, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.12.013.

- [113] S. Amira, S. F. Santos, et J. Huot, « Hydrogen sorption properties of Ti–Cr alloys synthesized by ball milling and cold rolling », *Intermetallics*, vol. 18, n° 1, p. 140- 144, janv. 2010, doi: 10.1016/j.intermet.2009.07.004.
- [114] S. Khajavi, M. Rajabi, et J. Huot, « Effect of cold rolling and ball milling on first hydrogenation of  $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Cr}$ ,  $x = 0, 0.2, 0.4$  », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 775, p. 912- 920, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.179.
- [115] Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto, T.G. Langdon, Equal-channel angular pressing of commercial aluminum alloys: grain refinement, thermal stability and tensile properties, *Metall. And Mater. Trans. A*. 31 (2000) 691–701, <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0011-8>.
- [116] Y.T. Zhu, T.G. Langdon, The fundamentals of nanostructured materials processed by severe plastic deformation, *JOM* 56 (2004) 58–63, <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0294-0>.
- [117] X.M. Chen, Y.C. Lin, D.X. Wen, J.L. Zhang, M. He, Dynamic recrystallization behavior of a typical nickel-based superalloy during hot deformation, *Mater. Des.* 57 (2014) 568–577.
- [118] Q.W. Wang, Y.C. Lin, Y.Q. Jiang, X.G. Liu, X.Y. Zhang, D.D. Chen, C. Chen, K. C. Zhou, Precipitation behavior of a  $\beta$ -quenched Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe alloy during high-temperature compression, *Mater. Char.* 151 (2019) 358–367.
- [119] S.V. Zharebtsov, E.A. Kudryavtsev, G.A. Salishchev, B.B. Straumal, S.L. Semiatin, Microstructure evolution and mechanical behavior of ultrafine Ti–6Al–4V during low-temperature superplastic deformation, *Acta Mater.* 121 (2016) 152–163.
- [120] P. Hruška et al., « Characterization of defects in titanium created by hydrogen charging », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 35, p. 22557- 22563, août 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.104.
- [121] F. Djavanroodi, B. Omranpour, M. Sedighi, Artificial neural network modeling of ECAP process, *Mater. Manuf. Process.* 28 (2013) 276–281, <https://doi.org/10.1080/10426914.2012.667889>.
- [122] M. Krystian, M. J. Zehetbauer, H. Kropik, B. Mingler, et G. Krexner, « Hydrogen storage properties of bulk nanostructured ZK60 Mg alloy processed by Equal Channel Angular Pressing »,

Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, p. S449- S455, juin 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.01.029.

[123] Zhang, L.T.; Ito, K.; Vasudevan, V.K.; Yamaguchi, M. Effects of cold-rolling on the hydrogen absorption/desorption behavior of Ti–22Al–27Nb alloys. Mater. Sci. Eng. A 2002, 329 331, 362–366.

[124] K. Edalati, J. Matsuda, A. Yanagida, E. Akiba, et Z. Horita, « Activation of TiFe for hydrogen storage by plastic deformation using groove rolling and high-pressure torsion: Similarities and differences », International Journal of Hydrogen Energy, vol. 39, n° 28, p. 15589- 15594, sept. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.124.

[125] L. E. R. Vega et al., « Mechanical activation of TiFe for hydrogen storage by cold rolling under inert atmosphere », International Journal of Hydrogen Energy, vol. 43, n° 5, p. 2913- 2918, févr. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.054.

[126] J. Manna, B. Tougas, et J. Huot, « Mechanical activation of air exposed TiFe + 4 wt% Zr alloy for hydrogenation by cold rolling and ball milling », International Journal of Hydrogen Energy, vol. 43, n° 45, p. 20795- 20800, nov. 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.096.

[127] Patselov, A.M.; Rybin, V.V.; Greenberg, B.A.; Mushnikov, N.V. Hydrogen absorption in as-cast bcc single-phase Ti–Al–Nb alloys. J. Alloy. Compd. 2010, 505, 183–187.

[128] R. A. de Araujo-Silva, A. M. Jorge Jr, L. E. R. Vega, R. M. Leal Neto, D. R. Leiva, et W. J. Botta, « Hydrogen desorption/absorption properties of the extensively cold rolled  $\beta$  Ti–40Nb alloy », International Journal of Hydrogen Energy, vol. 44, n° 36, p. 20133- 20144, juill. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.211.

[129] Lin Q, Chen N, Ye W, Liu RM. Kinetics of hydrogen absorption in hydrogen storage alloy. J Univ Sci Technol Beijing Mineral Metall Mater (Eng Ed) 1997;4:34e7.

[130] Li Q, Chou KC, Lin Q, Jiang LJ, Zhan F. Hydrogen absorption and desorption kinetics of AgeMgNi alloys. Int J Hydrogen Energy 2004;29:843e9.

[131] Lech N, Anna A, Tomasz B, Pawel S, Stanislaw L. The kinetics of gasification of char derived from sewage sludge. J Therm Anal Calorim. 2011;104:693–700. 28. Chou KC, Li Q, Lin

- [132] Q, Jiang LJ, Xu KD. Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder. *Int J Hydrogen Energy*. 2005;30:301–9.
- [133] Illekova E, Harnuskova J, Florek R, Simancik F, Matko I, Svec P. Peculiarities of  $TiH_2$  decomposition. *J Therm Anal Calorim*. 2011;105(2):583–90.
- [134] Suba K, Udupa MR. Solid state reaction in the potassium iodate and molybdenum (VI) oxides system. *J Therm Anal Calorim*. 1989;35:1191–9.
- [135] Ozawa T. Kinetics analysis of derivative curves in thermal analysis. *J Therm Anal Calorim*. 1970;2:301–7.
- [136] Kumar S, Taxak M, Krishnamurthy N. Hydrogen absorption kinetics of V–Al alloy. *J Therm Anal Calorim*. 2012;. doi: 10.1007/s10973-012-2558-1.
- [137] M.H. Mintz, Y. Zeiri, J. Alloys Compd. 216 (1994) 159.
- [138] J. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103;  
J. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212;  
J. Avrami, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177.
- [139] <https://energy.gov/eere/fuelcells>.
- [140] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Laminage>
- [141] G. Barkhordarian, T. Klassen, et R. Bormann, « Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different  $Nb_2O_5$  contents », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 407, n° 1, p. 249- 255, janv. 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.05.037.
- [142] Ginstling A, Brounshtein B. Concerning the diffusion kinetics of reactions in spherical particles. *J Appl Chem USSR*. 1950; 23:1327-38.
- [143] Y. Pang et Q. Li, « A review on kinetic models and corresponding analysis methods for hydrogen storage materials », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 40, p.

- [144] S. Kumar, M. Taxak, et N. Krishnamurthy, « Synthesis and hydrogen absorption kinetics of V 4 Cr 4 Ti alloy », *J Therm Anal Calorim*, vol. 112, n° 1, p. 51- 57, avr. 2013, doi: 10.1007/s10973-012-2643-5.
- [145] C. Leyens, M. Peters (Eds.), *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003.
- [146] G. Lütjering et J. C. Williams, Éd., « Special Properties and Applications of Titanium », in *Titanium*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2007, p. 383- 415.
- [147] M.J. Donachie Jr., *Titanium: A Technical Guide*, Second Edition ASM, 2000 204–7586 (ISBN 0-87170-686-5. SAN).
- [148] S. K, *MACHINE DESIGN DATA HANDBOOK*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2017.
- [149] C.-C. Shen et T.-P. Perng, « Pressure–composition isotherms and reversible hydrogen-induced phase transformations in Ti–6Al–4V », *Acta Materialia*, vol. 55, n° 3, p. 1053- 1058, févr. 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2006.09.019.
- [150] San-Martin A, Manchester FD. The H–Ti (hydrogentitanium) system. *Bull Alloy Phase Diagr.* 1987; 8:30–42.
- [151] S.-J. Huang, C. Chiu, T.-Y. Chou, et E. Rabkin, « Effect of equal channel angular pressing (ECAP) on hydrogen storage properties of commercial magnesium alloy AZ61 », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n° 9, p. 4371- 4380, mars 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.044.
- [152] A. M. Jorge et al., « An investigation of hydrogen storage in a magnesium-based alloy processed by equal-channel angular pressing », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n° 20, p. 8306- 8312, juill. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.158.
- [153] Broom D.P. : The accuracy of hydrogen sorption measurements on potential storage materials. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(18):4871–4888, 2007.
- [154] Blach, T.P. and E.M. Gray, Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007. 446-447: p. 692-697.



- [155] Young, R. A. The Rietveld Method. (Oxford University Press, 1995).
- B. H. Toby, « R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? », Powder Diffraction, vol. 21, n° 1, p. 67- 70, mars 2006, doi: 10.1154/1.2179804.
- [156] A. Coelho, Topas-academic; a Computer Program for Rietveld Analysis, 2004
- [157] H. Cheng et al., « Synchrotron radiation X-ray powder diffraction techniques applied in hydrogen storage materials - A review », Progress in Natural Science: Materials International, vol. 27, n° 1, p. 66-73, févr. 2017, doi: 10.1016/j.pnsc.2016.12.007.
- [158] Stephens, P. W., Cox, D. E. & Fitch, A. N. (2006). In Structure Determination from Powder Diffraction Data, IUCr Monographs on Crystallography, Vol. 13, edited by W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker and C. Baerlocher, ch. 4. Oxford University Press.
- [159] <https://petra3-extension.desy.de/e84814/e260936/>
- [160] E. Haye, « Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO<sub>3</sub> élaborés par pulvérisation cathodique magnétron », 2016, Consulté le: févr. 22, 2021.
- [161] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, et P. Scardi, « Rietveld refinement guidelines », J Appl Cryst, vol. 32, n° 1, Art. n° 1, févr. 1999, doi: 10.1107/S0021889898009856.
- [162] <http://www.gm.univ-montp2.fr/spip.php?article2037>
- [163] B. Beausir and J.-J. Fundenberger, Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction, ATEX - software, [www.atex-software.eu](http://www.atex-software.eu), Université de Lorraine - Metz, 2017
- [164] M. Yan, S. D. Luo, G. B. Schaffer, et M. Qian, « TEM and XRD characterisation of commercially pure  $\alpha$ -Ti made by powder metallurgy and casting », Materials Letters, vol. 72, p. 64- 67, avr. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.12.072.
- [165] S. V. Zharebtsov, G. S. Dyakonov, A. A. Salem, S. P. Malysheva, G. A. Salishchev, et S. L. Semiatin, « Evolution of grain and subgrain structure during cold rolling of commercial-purity titanium », Materials Science and Engineering: A, vol. 528, n° 9, p. 3474-3479, avr. 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.01.039.

- [166] J. Huot, D. B. Ravnsbæk, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, et T. R. Jensen, « Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials », *Progress in Materials Science*, vol. 58, n° 1, p. 30-75, janv. 2013, doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.07.001.
- [167] K. Edalati, A. Yamamoto, Z. Horita, et T. Ishihara, « High-pressure torsion of pure magnesium: Evolution of mechanical properties, microstructures and hydrogen storage capacity with equivalent strain », *Scripta Materialia*, vol. 64, n° 9, p. 880- 883, mai 2011, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.01.023.
- [168] D. R. Leiva et al., « Nanostructured MgH<sub>2</sub> prepared by cold rolling and cold forging », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, p. S444- S448, juin 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.01.097.
- [169] W. J. Botta et al., « H-sorption properties and structural evolution of Mg processed by severe plastic deformation », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, n° Supplement 1, p. S187-S191, déc. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.013.
- [170] N. Liu et al., « Microstructure and textural evolution during cold rolling and annealing of commercially pure titanium sheet », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 28, n° 6, p. 1123- 1131, juin 2018, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64748-X.
- [171] R. Bonnet, E. Cousineau, et D. H. Warrington, « Determination of near-coincident cells for hexagonal crystals. Related DSC lattices », *Acta Cryst A*, vol. 37, n° 2, Art. n° 2, mars 1981, doi: 10.1107/S0567739481000466.
- [172] M.H. Yoo, Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals, *Metall. Trans. A* 12 (1981) 409-418.
- [173] K. Edalati, J. Matsuda, M. Arita, T. Daio, E. Akiba, et Z. Horita, « Mechanism of activation of TiFe intermetallics for hydrogen storage by severe plastic deformation using high-pressure torsion », *Applied Physics Letters*, vol. 103, n° 14, p. 143902, oct. 2013, doi: 10.1063/1.4823555.
- [174] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker (eds.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, OH, 1986, p.1283.
- [175] T. Wang et al., « A new Ti/H phase transformation in the H<sub>2</sub> titanium alloy studied by x-ray diffraction, nuclear reaction analysis, elastic recoil detection analysis and scanning electron

microscopy », J. Phys.: Condens. Matter, vol. 14, n° 45, p. 11605–11614, nov. 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/45/304.

[176] Y. Liu, W. Xiang, G. Zhang, et B. Wang, « Surface and phase transformation characteristics of titanium hydride film under irradiation of pulsed ion beam », Applied Surface Science, vol. 285, p. 557- 563, nov. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.08.093.

[177] D.S. Shih, L.M. Robertson, H.K. Birnbaum, Acta Metall. 36 (1998) 111

[178] R.J. Wasilewski and G.L. Kehl, Metallurgia 50, 225 (1954).

[179] N.E. Paton and J.C. Williams, Hydrogen in Metals (edited by I. M. Bernstein and A. W. Thompson), pp. 409. Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1974.

[180] IAN M. ROBERTSON, P. SOFRONIS, A. NAGAO, M.L. MARTIN, S. WANG, D.W. GROSS, and K.E. NYGREN, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2015

[181] J. J. Xu, H. Y. Cheung, et S. Q. Shi, « Mechanical properties of titanium hydride », Journal of Alloys and Compounds, vol. 436, n° 1, p. 82-85, juin 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.06.107.

[182] V. Madina et I. Azkarate, « Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys », International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, n° 14, p. 5976-5980, juill. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.01.058.

[183] F. J. Humphreys, « Quantitative metallography by electron backscattered diffraction », Journal of Microscopy, vol. 195, n° 3, p. 170-185, 1999, doi: 10.1046/j.1365-2818.1999.00578.x.

[184] E. E. Underwood, Quantitative Stereology, Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Massachusetts (1970).

[185] J. Wen, N. Allain, et E. Fleury, « Hydrogen evolution and its effects on cold rolling behavior in commercial pure titanium », Materials Characterization, vol. 121, p. 139- 148, nov. 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2016.10.002.

[186] Y.B. Chun, S.H. Yu, S.L. Semiatin, S.K. Hwang, Effect of deformation twinning on microstructure and texture evolution during cold rolling of CP-titanium, Mater. Sci. Eng. A 398 (2005) 209–219

- [187] BURSILL L. A., H.B.G., *Prod. Solid Chem.*, 1972. 7: p. 177.
- [188] J. L. Murray and H. A. Wriedt, "The O–Ti (Oxygen-Titanium) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 8, no. 2, pp. 148-165, Apr. 1987.
- [189] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, and A. Magnéli, "Phase Analysis Studies on the Titanium-Oxygen System," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 11, no. 10, pp. 1641-1652, 1957.
- [190] H. Jiang, J. Liu, Z. Mi, A. Zhao, et Y. Bi, « Texture evolution of commercial pure Ti during cold rolling and recrystallization annealing », *Int J Miner Metall Mater*, vol. 19, n° 6, p. 530-535, juin 2012, doi: 10.1007/s12613-012-0591-5.]
- [191] Y. Mine, K. Tachibana, et Z. Horita, « Grain-boundary diffusion and precipitate trapping of hydrogen in ultrafine-grained austenitic stainless steels processed by high-pressure torsion », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, n° 28, p. 8100- 8105, oct. 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.07.031.
- [192] H. Iwaoka, M. Arita, et Z. Horita, « Hydrogen diffusion in ultrafine-grained palladium: Roles of dislocations and grain boundaries », *Acta Materialia*, vol. 107, p. 168-177, avr. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.01.069.
- [193] Yannick Balcaen. Etude des mécanismes de déformation du titane T40 en formage incrémental. Génie mécanique [physics.class-ph]. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2013. Français.
- [194] Castello-Branco G A. Effect of thermo-mechanical treatment on texture evolution of polycrystalline alpha titanium. Ph. D. thesis, The Florida State University; 2005.
- [195] T. Tsuru et R. M. Latanision, *Scr. Metall.*, 16 (1982) 575-578.
- [196] S.-M. Lee et J.-Y. Lee, *Metall. Trans. A*, 17 (1986) 181-187.
- [197] B. Ladna et H. K. Birnbaum, *Acta Metall.*, 35 (1987) 2537-2542.
- [198] T. M. Harris et R. M. Latanision, *Metall. Trans. A*, 22A (1991) 351-355.
- [199] A. M. Brass et A. Chanfreau, *Acta Mater.*, 44 (1995) 3823-3831
- [200] J. Yao et J. R. Cahoon, *Acta Metall. Mater.*, 39 (1991a) 119-126.

- [201] J. Yao et J. R. Cahoon, *Acta Metall. Mater.*, 39 (1991b) 111-118.
- [202] M. Ichimura, Y. Sasajima et M. Imabayashi, *Mater. Trans., JIM*, 32
- [203] N. Yazdipour, A. J. Haq, K. Muzaka et E. V. Pereloma, *Comput. Mater. Sci.*, 56 (2012) 49-57.
- [204] M. Q. Chandler, M. F. Horstemeyer, M. I. Baskes, G. J. Wagner, P. M. Gullett et B. Jelinek, *Acta Mater.*, 56 (2008) 619-631.
- [205] Lang J, Eagles M, Conradi MS, Huot J. Hydrogenation rate limiting step, diffusion and thermal conductivity in cold rolled magnesium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014; 583:116-20.
- [206] C. L. Briant, Z. F. Wang, et N. Chollocoop, « Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium », *Corrosion Science*, vol. 44, no 8, p. 1875-1888, août 2002, doi: 10.1016/S0010-938X(01)00159-7.
- [207] J.C. Williams: *Effect of hydrogen on behavior of materials*, (Eds.: A. W. Thompson, I. M. Bernstein), (AIME, New York, NY, 1976) pp. 367-380.
- [208] I. Guillot, UTC-ECP-EDF report 2003.
- [209] E. Conforto et D. Caillard, « A fast method for determining favourable orientation relationships and interface planes: Application to titanium–titanium hydrides transformations », *Acta Materialia*, vol. 55, no 3, p. 785-798, févr. 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2006.06.061.
- [210] E. Conforto, S. Cohendoz, C. Berziou, P. Girault, X. Feaugas, Formation and dissolution of hydride precipitates in Zirconium alloys: Crystallographic orientation relationships and stability after temperature cycling. *Mat. Sci. Forum* 879 (2017) 2330-2335
- [211] <http://lionelgermain.free.fr/merengue2.htm>
- [212] GERMAIN, L., GEY, N. & HUMBERT, M. (2007). Reliability of reconstructed  $\beta$ -orientation maps in titanium alloys. *Ultramicroscopy* 107, 1129–1135.
- [213] J. Wen, « Effet de l'hydrogène sur la microstructure et la déformation en laminage à froid du titane de pureté commerciale et d'un alliage de titane  $\beta$  métastable », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2017.

[214] W. Qin, N. A. P. Kiran Kumar, J. A. Szpunar, et J. Kozinski, « Intergranular  $\delta$ -hydride nucleation and orientation in zirconium alloys », *Acta Materialia*, vol. 59, n° 18, p. 7010- 7021, oct. 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.07.054.

[215] “The Martensite Transformation in Thin Foils of Iron-Nitrogen Alloys”, *Philosophical Magazine*, (1959) 4 pp 577-584